

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР ПО ХИМИИ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА В АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВЫПУСК 12

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

КОНТРОЛЬ В ЦЕХЕ
ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
МЕТОДОМ ПРЯМОГО СИНТЕЗА

РСФСР
Башкирская АССР
Уфимский химический завод
Техническая библиотека



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1959

18734

43528

В первой части двенадцатого выпуска сборника «Аналитический контроль производства в азотной промышленности» описаны методы контроля производства в цехе прямого синтеза концентрированной азотной кислоты.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий заводов азотной промышленности и может быть также использована в качестве учебного пособия студентами химико-технологических институтов и техникумов.

К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания
и отзывы об этой книге по адресу:*

Москва, К-12, Новая площадь, 10, Госхимиздат

Редактор К. Е. Истомина

Техн. редактор В. Ф. Зазульская

Т09020

Бумага 60×92¹/₁₆=3 88 бумажных—7,75 печатных листов.
Тираж 2400 экз.

Цена 4 р. 85 к.

Подписано к печати 31, VII 1959 г.

Учетно-изд. листов 7,70

Зак. № 1592

Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угрешская.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Анализ газов	
Определение содержания окислов азота в газах перед окислительными башнями, в газах из продувочной колонны и в хвостовых нитрозных газах	7
Определение степени окисления NO в NO ₂ в нитрозных газах до и после окислительных башен и перед поступлением на нитроолеумную абсорбцию	8
Определение при степени окисления больше 50%	9
Определение при степени окисления меньше 50%	11
Определение при неизвестной степени окисления	14
Определение содержания кислорода в нитрозных газах до и после окислительных башен, до и после нитроолеумной абсорбции, в газах из продукционной колонны и в хвостовых газах	19
Определение содержания аммонийных солей в нитрозных газах после окислительных башен	22
Качественное открытие	22
Колориметрическое определение	23
Фотоколориметрический метод	24
Визуальный метод	27
Титрометрическое определение	28
Определение содержания окислов азота в газах из конденсаторов окислов азота	29
Определение содержания окислов азота и паров азотной кислоты в нитрозных газах после нитроолеумной абсорбции и в отдувочных газах из автоклава	30
Анализ кислорода из коллектора	33
Определение летучих органических примесей в жидком и газообразном кислороде	36
Кондуктометрическое определение	36
Кондуктометрическое определение с применением прибора ЭКУ	49
Титрометрическое определение	53
Определение содержания кислорода в отдувочных газах из автоклава	54
Качественное открытие паров дихлорэтана в воздухе после продувки аппаратуры	56
Определение содержания горючих примесей в воздухе и в газах после продувки аппаратов	57
Определение на аппарате с пипеткой медленного сжигания	57
Определение при помощи газоанализатора типа ПГФ-11—54	59
Анализ нитроолеума, жидких окислов азота, сырой смеси и азотной кислоты	
Определение содержания окислов азота, азотной кислоты и воды в нитроолеуме	68
Определение содержания окислов азота в нитроолеуме ускоренным методом	70

Определение содержания окислов азота, азотной кислоты и воды в сырой смеси	72
Анализ сырой смеси ускоренным методом	75
Определение содержания нитрата аммония в слое кислоты сырой смеси и в азотной кислоте после окислительных башен	79
Колориметрическое определение без отгонки аммиака	80
Колориметрическое определение с отгонкой аммиака	81
Титрометрическое определение	82
Определение примесей, окисляемых перманганатом калия, в слое кислоты сырой смеси и в азотной кислоте	83
Определение содержания масла в нитроолеуме и азотной кислоте, содержащей окислы азота	84
Качественное открытие кальция в сырой смеси и жидких окислах азота	85
Анализ жидких окислов азота из конденсаторов	86
Определение содержания HNO_3 в продукционной азотной кислоте из хранилища и отбелочных колонн	86
Титрометрическое определение	86
Определение по удельному весу	88
Определение содержания окислов азота в продукционной азотной кислоте из хранилища и отбелочных колонн	88
Прямой перманганатометрический метод	88
Перманганатометрический метод с нодометрическим окончанием	89
Определение содержания HNO_3 в кислоте из окислительных башен, из доокислителей, из рассольного холодильника, перед поступлением на орошение башен нитроолеумной абсорбции и из промывной башни на выходе из нижней и верхней ступеней	90

Анализ раствора кальциевой селитры

Определение содержания нитрата кальция по удельному весу раствора	92
Определение содержания нитрата кальция перманганатометрическим методом	92
Определение реакции раствора кальциевой селитры и содержания свободной щелочи или кислоты	94
Определение азотной кислоты в воде после кислотных холодильников и в сточной воде	95

Анализ купоросного масла и меланжа

Определение содержания серной кислоты в купоросном масле	97
Определение удельного веса меланжа	98
Определение содержания серной кислоты в меланже	98
Определение содержания окислов азота в меланже	99
Определение содержания азотной кислоты в меланже	99
Определение прокаленного остатка в меланже	100
Вычисление содержания влаги в меланже	101

Приложения

I. Таблицы для вычисления концентрации растворов азотной кислоты по удельному весу	102
II. Таблица для вычисления концентрации растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ по удельному весу	111
III. Чертежи аппаратуры	113

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник составлен сотрудниками аналитической лаборатории Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза с участием работников центральных лабораторий заводов азотной промышленности. В него включены унифицированные методики контроля производства в азотной промышленности, разработанные и проверенные заводскими лабораториями, аналитической лабораторией ГИАП и другими лабораториями.

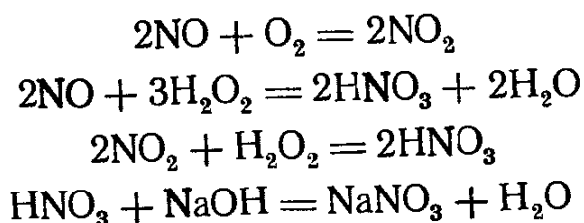
В первой части выпуска 12 помещены методики аналитического контроля в цехе производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза.

Потенциометрический метод анализа смесей концентрированной азотной кислоты, окислов азота и воды, разработанный в Государственном научно-исследовательском институте прикладной химии, изложен во второй части настоящего выпуска.

АНАЛИЗ ГАЗОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ГАЗАХ ПЕРЕД ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ БАШНЯМИ, В ГАЗАХ ИЗ ПРОДУВОЧНОЙ КОЛОННЫ И В ХВОСТОВЫХ НИТРОЗНЫХ ГАЗАХ

Принцип метода. Окись азота поглощают раствором перекиси водорода. Полученную азотную кислоту определяют титрованием раствором едкой щелочи. Реакции протекают по уравнениям:



Реактивы

Перекись водорода, 0,5 %-ный раствор, нейтрализованный 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора метилового красного.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный—индикатор.

Аппаратура

Для отбора пробы газа служит круглодонная колба емкостью 2—3 л (при анализе хвостовых газов) или 500 мл (при анализе газа перед окислительными башнями), плотно закрывающаяся резиновой или притертой пробкой с краном.

Емкость колбы измеряют следующим путем. Колбу с пробкой и краном взвешивают на технических весах. Затем колбу заполняют доверху дистиллированной водой, закрывают пробкой с краном так, чтобы под пробкой и в канале крана не оставалось воздуха, и вторично взвешивают. Разность между результатами двух взвешиваний, выраженная в граммах, соответствует емкости колбы, выраженной в миллилитрах (V).

Ход определения

Наливают в колбу 175 мл дистиллированной воды и 25 мл 0,5 %-ного нейтрального раствора перекиси водорода (при работе с колбой емкостью 2—3 л) или 25 мл воды и 25 мл 0,5 %-ного раствора перекиси водорода (при работе с колбой емкостью 500 мл), плотно закрывают колбу пробкой с краном и эвакуируют

масляным или водоструйным насосом до остаточного давления 60—70 мм рт. ст.

Для проверки герметичности колбы ее переворачивают краном вниз. В колбу при этом не должны поступать пузырьки воздуха. Если колба герметична, измеряют разрежение (P_1), соединяя кран в пробке колбы с ртутным манометром. После этого колбу присоединяют к пробоотборной трубке, предварительно продутой исследуемым газом, и засасывают газ в колбу (до прекращения шума в кране).

Колбу встряхивают 20—30 мин. для полного поглощения окислов азота, охлаждают до комнатной температуры, вторично измеряют разрежение в колбе (P_2) и записывают температуру окружающего воздуха.

Вынимают пробку, ополаскивают ее дистиллированной водой и титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилового красного.

Расчет

Содержание окислов азота в газе (x) в объемных процентах, в пересчете на NO, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + a \cdot K \cdot 2,24}$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

2,24—объем NO, соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мл;

V_0 —объем газа, отобранного для анализа, приведенный к нормальным условиям, мл.

Объем газа V_0 рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{(V - v) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

где V —емкость колбы, мл;

v —объем введенного в колбу раствора перекиси водорода, мл;

P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст.;

P_2 —разрежение в колбе после поглощения окислов азота, мм рт. ст.;

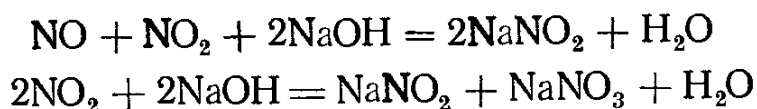
t —температура помещения, °C.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ NO В NO₂ В НИТРОЗНЫХ ГАЗАХ ДО И ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ БАШЕН И ПЕРЕД ПОСТУПЛЕНИЕМ НА НИТРООЛЕУМНУЮ АБСОРБЦИЮ

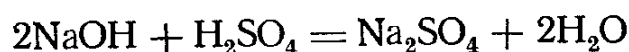
В зависимости от предполагаемой степени окисления NO в NO₂ в нитрозных газах (выше 50%, ниже 50% и при неизвестной степени окисления) анализ проводят тремя разными методами.

Определение при степени окисления больше 50%

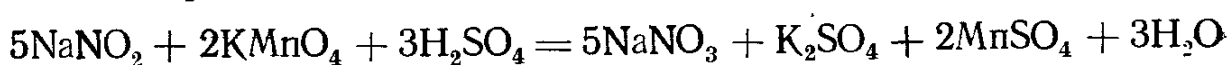
Принцип метода. При быстром поглощении окислов азота раствором едкого натра образуются нитрит и нитрат натрия:



В полученном растворе определяют общее содержание азота титрованием избытка щелочи кислотой:



и содержание азота, связанного в виде нитрита натрия, перманганатометрическим методом:



По результатам анализа вычисляют степень окисления NO в NO₂ в нитрозных газах и содержание в них NO и NO₂.

Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 25%-ный и 0,1 н. растворы.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный—индикатор или *смешанный индикатор*.

Для приготовления смешанного индикатора растворяют 0,12 г метилового красного и 0,08 г метиленового голубого, каждый в 100 мл этилового спирта, и растворы смешивают.

Аппаратура

Для отбора пробы нитрозных газов применяют колбу емкостью 1 л (рис. 1), снабженную притертой пробкой с двумя трубками, имеющими краны. Одна из трубок (капиллярная), доходящая почти до дна колбы, служит для ввода газа. Она заканчивается стеклянным пористым фильтром № 1 диаметром 8—10 мм, создающим условия тесного соприкосновения газа с жидкостью. Вторая трубка (короткая) служит для эвакуирования колбы.

Ход определения

В колбу наливают из бюретки 100 мл 0,1 н. раствора NaOH. Эвакуируют колбу при помощи водоструйного или малярного насоса до остаточного давления

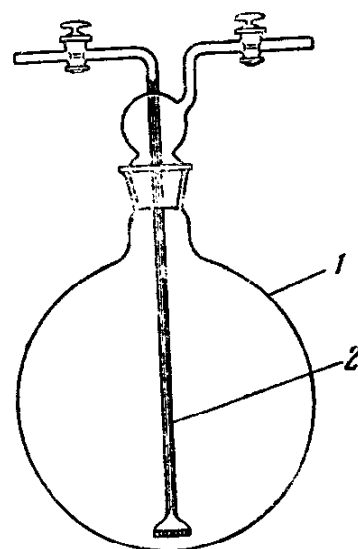


Рис. 1. Колба для отбора проб нитрозных газов:

1—колба; 2—капиллярная трубка с пористой пластинкой и капиллярным краном.

10—15 мм рт. ст. и отмечают разрежение в колбе по ртутному манометру. Отмечают также температуру окружающего воздуха. Присоединяют длинную трубку колбы к точке отбора пробы газа.

Для уменьшения возможности дополнительного окисления окиси азота в двуокись перед поглощением газа раствором, газоотборная трубка должна быть капиллярной, а длина ее по возможности минимальной. При отборе пробы газа необходимо предотвратить попадание в колбу азотной кислоты, для чего на пути газа в газоотборную трубку должна быть поставлена капиллярная трубка со стеклянной ватой (можно применить и другое приспособление, устраняющее возможность попадания брызг).

Исследуемый газ впускают в пробоотборную колбу в течение 3 мин. Затем содержимое колбы встряхивают и, после того как газ в колбе примет комнатную температуру, отмечают разрежение в колбе и температуру окружающего воздуха. Выравнивают давление в колбе с атмосферным, постепенно впуская воздух через кран короткой трубки. Переводят содержимое пробоотборной колбы в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно ополаскивают пробку с трубкой, собирая промывные воды в ту же колбу, и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Для определения общего содержания азота отбирают из мерной колбы в коническую колбу 100 мл раствора и титруют избыток NaOH 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии смешанного индикатора или метилового красного.

Для определения содержания азота, связанного в виде нитрита натрия, наливают при помощи пипетки в коническую колбу 10 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, приливают 10 мл 25%-ного раствора серной кислоты и титруют из бюретки раствором, взятым из мерной колбы, до обесцвечивания перманганата.

Расчет

Степень окисления (α) NO в NO₂ в нитрозных газах, выраженную в процентах, рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{(3A - B) \cdot 100}{2A}$$

где A и B —вспомогательные величины, вычисляемые из результатов анализа по следующим формулам:

$$A = 100K - \frac{a \cdot K_1 \cdot 250}{100} = 100K - 2,5a \cdot K_1$$

$$B = \frac{10 \cdot K_2 \cdot 250}{b} = \frac{2500 \cdot K_2}{b}$$

где K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

a —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование избытка щелочи, мл;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора H_2SO_4 к точно 0,1 н.;

K_2 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

b —объем раствора из мерной колбы, израсходованного на титрование 10 мл раствора KMnO_4 , мл.

Общее содержание окислов азота (z), содержание двуокиси азота (x) и содержание окиси азота (y) в объемных процентах вычисляют, исходя из результатов анализа и значения α , по формулам:

$$z = \frac{A \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + A \cdot 2,24} = \frac{224A}{V_0 + 2,24A}$$

$$x = \frac{z \cdot \alpha}{100} = \frac{A \cdot 2,24 \cdot 100 \cdot \alpha}{(V_0 + A \cdot 2,24) \cdot 100} = \frac{2,24A \cdot \alpha}{V_0 + 2,24A}$$

$$y = z - x = \frac{A \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + A \cdot 2,24} - \frac{2,24A \cdot \alpha}{V_0 + 2,24A} = \frac{2,24A(100 - \alpha)}{V_0 + 2,24A}$$

где

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

2,24—количество NO или NO_2 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH , нмл;

V_0 —остаточный объем газа в колбе после поглощения окислов азота, приведенный к нормальным условиям, нмл;

V —объем пробы газа (емкость колбы), мл;

P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст.;

P_2 —разрежение в колбе после отбора пробы газа, мм рт. ст.

t —средняя температура окружающего воздуха, °C;

A вычисляют, как описано на стр. 10.

П р и м е ч а н и е. Содержание азота, связанного в виде нитрита натрия, можно также определить добавлением к пробе избытка раствора перманганата калия и последующим определением этого избытка иодометрическим методом (подробно см. стр. 32). В случае такого определения величину B вычисляют по формуле:

$$B = \frac{250 \cdot b_1 \cdot K_2}{c}$$

где b_1 —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятого на титрование, мл;

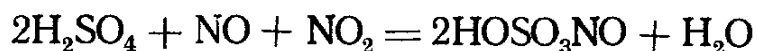
K_2 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

c —объем раствора, израсходованного для титрования, мл.

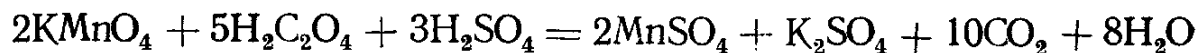
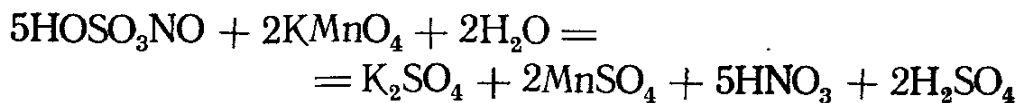
Определение при степени окисления меньше 50%

Принцип метода. При пропускании газа через концентрированный раствор серной кислоты поглощаются все содержащееся в газе количество NO_2 и эквивалентное ему количество NO

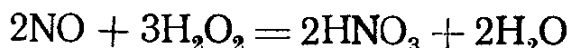
с образованием нитрозилсерной кислоты:



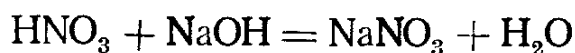
которую определяют перманганатометрически:



Оставшееся количество NO окисляют раствором перекиси водорода:



Образовавшуюся при этом азотную кислоту оттитровывают раствором едкого натра:



Реактивы

Серная кислота, уд. в. 1,84.

Перекись водорода, 3%-ный раствор, нейтрализованный 0,1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора метилового красного.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Щавелевая кислота, 0,1 н. раствор.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Метилловый красный—индикатор.

Аппаратура

Установка для отбора пробы газа (рис. 2) состоит из капиллярного фильтра 1 со стеклянной ватой, поглотительной склянки

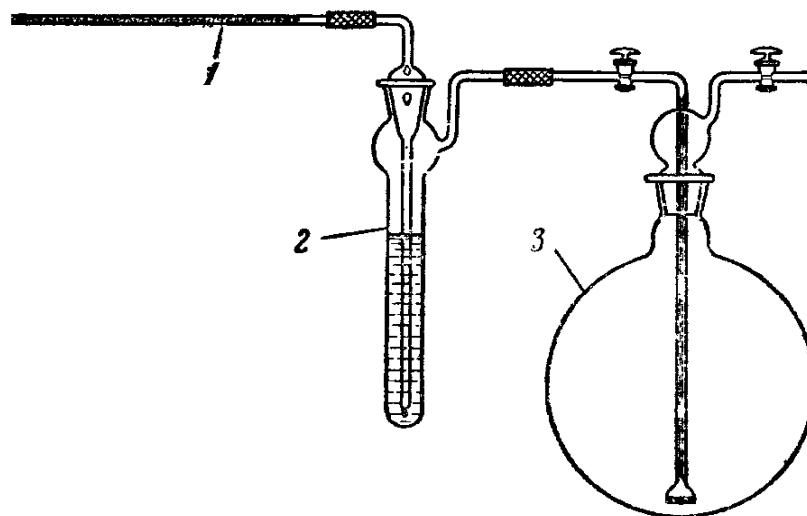


Рис. 2. Схема установки для отбора пробы газа:

1—капиллярный фильтр со стеклянной ватой; 2—поглотительная склянка;
3—колба для отбора пробы газа.

2 с капиллярными трубками, содержащей 10 мл концентрированной серной кислоты уд. в. 1,84, и колбы 3 емкостью 1 л (описанной на стр. 9), в которую предварительно налито 50 мл дистиллированной воды и 25 мл 3%-ного нейтрального раствора перекиси водорода. Колбу эвакуируют и измеряют разрежение, присоединяя ее к ртутному манометру. Пробу газа отбирают через капиллярную трубку, вставленную в газоход на глубину $\frac{1}{3}$ его диаметра; скорость отбора пробы 5—6 л/час (т. е. время отбора пробы должно составлять около 10 мин.).

Ход определения

После прекращения поступления газа в колбу 3 закрывают оба крана, отъединяют поглотительную склянку 2 и определяют в растворе, содержащемся в склянке, количество образовавшейся нитрозилсерной кислоты. Для этого в склянку с притертой пробкой наливают 30 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , вносят туда пипеткой 5 мл раствора из поглотительной склянки 2 так, чтобы носик пипетки был погружен в раствор KMnO_4 , встряхивают 3—5 мин., добавляют 0,1 н. раствор щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора KMnO_4 , подогревают раствор до 60—70° и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розовой окраски раствора.

Колбу 3 с отобранной пробой газа встряхивают 1—2 мин., измеряют разрежение, открывают кран на короткой трубке, затем вынимают пробку, обмывают ее и трубки водой, присоединяя промывные воды к раствору в колбе, добавляют к раствору несколько капель метилового красного и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до перехода розовой окраски раствора в желтую.

Расчет

Степень окисления (α) NO в NO_2 в нитрозных газах, выраженную в процентах, рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{0,5A \cdot 100}{A + 2B} = \frac{50A}{A + 2B}$$

где A и B —вспомогательные величины, рассчитанные из результатов анализа по следующим формулам:

$$A = \frac{[(a+b) \cdot K - cK_1] \cdot 10}{5} = 2[(a+b) \cdot K - cK_1]$$

$$B = dK_2$$

где a —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятого для анализа, мл;
 b —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

c —объем 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавленного к раствору KMnO_4 , мл;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к точно 0,1 н.;

d —объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование раствора в колбе, мл;

K_2 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.

Общее содержание окислов азота (z), содержание двуокиси азота (x) и содержание окиси азота (y) в объемных процентах рассчитывают, исходя из результатов анализа и значения α , по формулам:

$$z = \frac{(A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24) \cdot 100}{V_0 + A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24}$$

$$x = \frac{z \cdot \alpha}{100} = \frac{(A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24) \cdot 100 \cdot \alpha}{(V_0 + A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24) \cdot 100} = \frac{(1,12A + 2,24B)\alpha}{V_0 + 1,12A + 2,24B}$$

$$y = z - x = \frac{(A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24) \cdot 100}{V_0 + A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24} - \frac{(A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24) \cdot \alpha}{V_0 + A \cdot 1,12 + B \cdot 2,24} = \frac{(1,12A + 2,24B)(100 - \alpha)}{V_0 + 1,12A + 2,24B}$$

где

$$V_0 = \frac{(V - 75) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

1,12—количество NO или NO_2 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , нмл;

2,24—количество NO , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH , нмл;

V_0 —остаточный объем газа в колбе после поглощения окислов азота, приведенный к нормальным условиям, нмл;

V —объем пробы нитрозного газа (емкость колбы), мл;

P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст.;

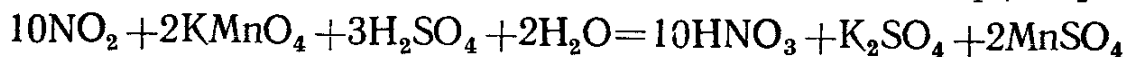
P_2 —разрежение в колбе после отбора пробы газа, мм рт. ст.;

t —средняя температура окружающего воздуха, °C.

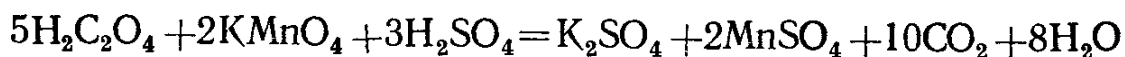
Значения A и B см. стр. 13.

Определение при неизвестной степени окисления

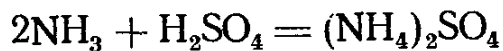
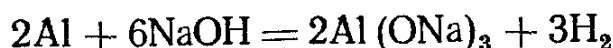
Принцип метода. Находящиеся в нитрозном газе окислы азота окисляют избытком кислого раствора перманганата калия:



Избыток KMnO_4 оттитровывают щавелевой кислотой:



После титрования раствора щавелевой кислотой в нем определяют общее содержание азота отгонкой со сплавом Дебарда:



По соотношению между содержанием азота, найденным титрованием раствором перманганата калия, и содержанием азота, определенным отгонкой со сплавом Дебарда, рассчитывают степень окисления NO в NO₂ в нитрозных газах.

Реактивы

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Щавелевая кислота, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 0,1 н. раствор и разбавленная (1:2).

Едкий натр, 0,1 н. и 40%-ный растворы.

Сплав Дебарда.

Метиловый красный—индикатор.

Аппаратура

Для отбора пробы нитрозных газов применяют колбу, изображенную на рис. 3. Емкость колбы примерно 1 л. В горло колбы впаяны две короткие трубки. Трубка 2 (капиллярная) служит для ввода газа. Она снабжена серповидным краном I и к концу ее, находящемуся внутри колбы, припаян стеклянный пористый фильтр № 1 диаметром 8—10 мм. Трубка 3 диаметром 8—9 мм служит для эвакуирования колбы и для введения в нее раствора. Трубка 3 снабжена краном II и шарообразным расширением 4 (для удобства введения раствора в колбу). Емкость колбы предварительно определяют калиброванием.

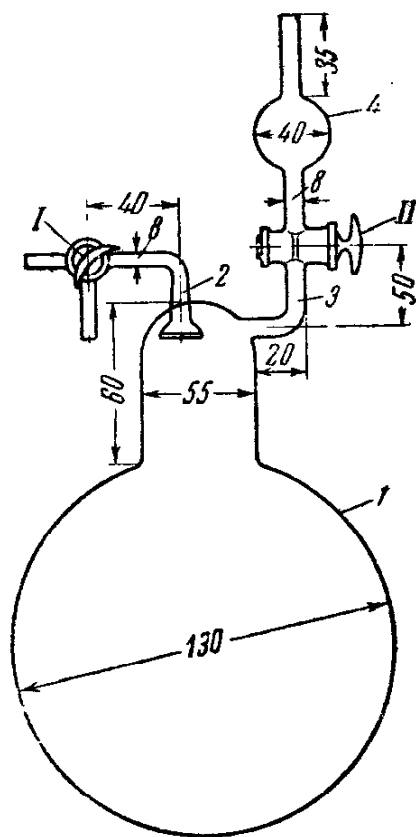


Рис. 3. Колба для отбора проб нитрозных газов:

1—колба; 2—трубка с пористой пластинкой; 3—отводная трубка; 4—шарообразное расширение; I—серповидный кран; II—кран.

Ход определения

Перед началом анализа в колбу 1 наливают из бюретки 50 мл 0,1 н. раствора КМпО₄ и 20 мл разбавленного (1:2) раствора Н₂SO₄. Эвакуируют колбу при помощи масляного или водоструй-

ного насоса до остаточного давления 10—15 мм рт. ст. и отмечают разрежение по ртутному манометру, присоединяемому к крану I вакуумной резиновой трубкой.

Выжидают некоторое время для проверки герметичности колбы (разность уровней ртути в коленах манометра не должна изменяться).

Отмечают температуру окружающего воздуха, затем отъединяют манометр, переворачивают колбу вниз горлом и присоединяют один из отростков крана I к трубке, подводящей исследуемый газ.

Для уменьшения возможности дополнительного окисления окиси азота перед поглощением ее раствором KMnO_4 газоподводящая трубка должна быть капиллярной и длина ее должна быть минимальной.

Продувают некоторое время газоподводящую трубку исследуемым газом через свободный отросток крана I в продувочную линию, а затем, осторожно поворачивая кран I, впускают в колбу исследуемый газ со скоростью примерно 13—15 л/час (так, чтобы не наблюдалось заметного буроватого окрашивания газа над раствором KMnO_4) в течение 2 мин. Закрывают кран I, отъединяют колбу, встряхивают ее содержимое 1—2 мин. и переворачивают колбу в первоначальное положение.

Когда газ в колбе примет комнатную температуру, присоединяют опять манометр к крану I, отмечают разрежение в колбе и температуру окружающего воздуха, после чего манометр отъединяют. Затем выравнивают давление в колбе с атмосферным, постепенно впуская воздух через оба крана. Приливают в колбу (по трубке 3) 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, точно измеряя его объем.

Прозрачный, бесцветный раствор переводят из колбы в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно ополаскивают дистиллированной водой колбу и пористый фильтр, присоединяя промывные воды к раствору в мерной колбе. Доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают из мерной колбы 50 мл раствора в коническую колбу, нагревают раствор в последней до 60—70° и оттитровывают избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

В 100 мл раствора из мерной колбы определяют общее содержание азота отгонкой со сплавом Деварда, для чего применяют прибор (рис. 4), который дает возможность провести отгонку аммиака в течение 15 мин.

Прибор состоит из колбы I для перегонки, изготовленной из тугоплавкого стекла и снабженной капельной воронкой 2, и металлической трубки 3 из нержавеющей стали, имеющей внутренний диаметр 13—15 мм и длину 300 мм; трубка 3 наполнена небольшими отрезками спирали, изготовленной из тонкой проволоки из нержавеющей стали.

Снаружи трубка 3 покрыта слоем асбеста, поверх которого намотана электронагревательная спираль (нихромовая проволока диаметром 0,2 мм и длиной 6 м). Спираль покрыта вторым слоем асбеста.

К верхней части трубки 3 присоединяют при помощи накидной гайки 4 с ниппелем (или приваривают) трубку 5 из нержавеющей стали, второй конец которой соединен в стык резиновой трубкой с холодильником 6, предназначенным для конденсации паров воды.

Конденсат, содержащий аммиак, стекает в приемник 7, представляющий собой коническую колбу емкостью 300—500 мл с припаянной у дна отводной трубкой с двумя шариками.

В колбу 1 вносят 6 г сплава Декарда, 100 мл исследуемого раствора из мерной колбы и приливают дистиллированную воду до объема примерно 200 мл. Закрывают колбу резиновой пробкой, в которую вставлена металлическая трубка 3. В приемник 7 наливают из бюретки 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и вносят 2 капли индикатора метилового красного. Если при этом уровень жидкости в приемнике находится ниже отверстия отводной трубки, то добавляют в приемник дистиллированную воду до тех пор, пока отверстие не будет закрыто жидкостью.

После присоединения приемника в колбу через капельную воронку 2 наливают 60 мл 40%-ного раствора NaOH. Пускают воду в холодильник и быстро нагревают содержимое колбы до кипения на сильном пламени горелки, включив предварительно, за 6—8 мин. до начала анализа, электрообогрев трубки 3. Температура внутри трубки 3 (120—130°) должна быть предварительно отрегулирована при помощи автотрансформатора или реостата.

В дальнейшем поддерживают постоянным установленное напряжение или силу тока.

После окончания отгонки аммиака отъединяют приемник и оттитровывают избыток серной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра.

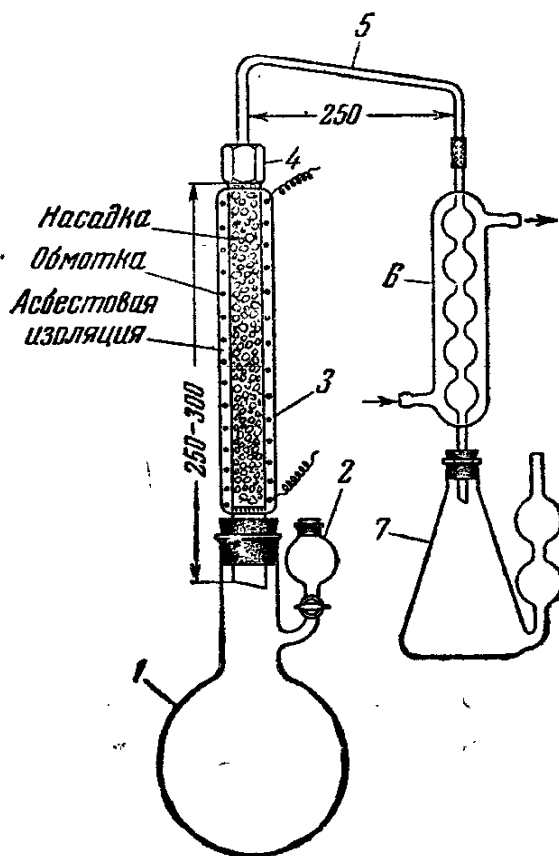
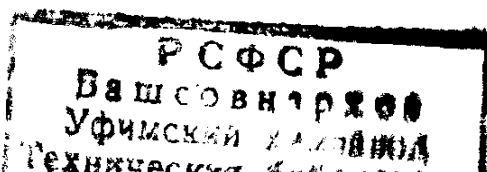


Рис. 4. Схема прибора для ускоренной отгонки аммиака:

1—круглодонная колба; 2—капельная воронка; 3—металлическая трубка с насадкой; 4—гайка с ниппелем; 5—металлическая трубка; 6—холодильник; 7—приемник.



Для проверки применяемых реактивов на содержание азота, а также для проверки работы прибора проводят один раз в смену контрольный анализ в тех же условиях, в которых проводят основной анализ, но без внесения в колбу 1 исследуемой пробы. Для этого вводят в колбу 6 г сплава Декарда, 8 мл разбавленного (1 : 2) раствора H_2SO_4 , 20 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , 20 мл 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до 200 мл, закрывают колбу, приливают 60 мл 40 %-ного раствора NaOH и проводят отгонку. В приемник предварительно наливают 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Примечание. Расход щелочи на титрование контрольной пробы должен быть постоянным.

При заметном уменьшении расхода щелочи на титрование контрольной пробы необходимо промыть насадку трубки 3 и пропарить прибор в течение 10—15 мин. при включенном электрообогреве трубки 3, а также проверить чистоту реактивов.

Расчет

Степень окисления (α) NO в NO_2 в нитрозных газах рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{(3B - A) \cdot 100}{2B}$$

где A и B —вспомогательные величины, рассчитанные из результатов анализа по следующим формулам:

$$A = \left(50 + \frac{a \cdot 250}{50} \right) \cdot K - 50K_1 = (50 + 5a) \cdot K - 50K_1,$$

$$B = \frac{(b - c) \cdot K_2 \cdot 250}{100} = 2,5 (b - c) \cdot K_2$$

где a —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора щавелевой кислоты к точно 0,1 н.;

b —объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование избытка H_2SO_4 в контрольной пробе, мл;

c —объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование избытка H_2SO_4 после поглощения отогнанного аммиака из пробы, мл;

K_2 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.

Общее содержание окислов азота (z), содержание двуокиси азота (x) и содержание окиси азота (y) в объемных процентах рас-

читывают, исходя из результатов анализа и значения α , по формулам:

$$z = \frac{B \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + B \cdot 2,24}$$

$$x = \frac{z \cdot \alpha}{100} = \frac{B \cdot 2,24 \cdot 100 \cdot \alpha}{(V_0 + B \cdot 2,24) \cdot 100} = \frac{2,24 B \cdot \alpha}{V_0 + 2,24 B}$$

$$y = z - x = \frac{B \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + B \cdot 2,24} - \frac{B \cdot 2,24 \cdot \alpha}{V_0 + B \cdot 2,24} = \frac{2,24 B (100 - \alpha)}{V_0 + B \cdot 2,24}$$

где $V_0 = \frac{(V - 70) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$

2,24—количество NO или NO₂, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, нмл;

V₀—остаточный объем газа в колбе после поглощения окислов азота, приведенный к нормальным условиям, нмл;

V—объем пробы газа (емкость колбы), мл;

P₁—разрежение в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст.;

P₂—разрежение в колбе после отбора пробы газа, мм рт. ст.;

t—температура окружающего воздуха, °С.

Величину B вычисляют, как указано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В НИТРОЗНЫХ ГАЗАХ ДО И ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ БАШЕН, ДО И ПОСЛЕ НИТРООЛЕУМНОЙ АБСОРБЦИИ, В ГАЗАХ ИЗ ПРОДУКЦИОННОЙ КОЛОННЫ И В ХВОСТОВЫХ ГАЗАХ

Принцип метода. Кислород поглощают щелочным раствором пирогаллола или раствором гидросульфита натрия; объем поглощенного газа измеряют.

Реактивы

Пирогаллол, 5%-ный щелочной раствор. 10 г пирогаллола растворяют в 30 мл дистиллированной воды и разбавляют раствор до 200 мл 60%-ным раствором едкого кали.

Гидросульфит натрия, щелочной раствор. Применяют взамен раствора пирогаллола. 40 г гидросульфита натрия растворяют в 150 мл 15%-ного раствора едкого кали.

Сульфат натрия, насыщенный при 16° водный раствор, подкисленный серной кислотой и подкрашенный метиловым оранжевым.

Едкий натр, 5—10%-ный раствор.

Аппаратура

Аппарат (рис. 5) состоит из измерительной бюретки 5 (емкостью 100 мл), помещенной в кожух 6, наполненный дистиллированной водой, напорной груши или склянки 2, соединенной с бюреткой

резиновой трубкой, и двух поглотительных пипеток 3 и 4 барботажного типа, заполненных щелочным раствором пирогаллола или раствором гидросульфита натрия.

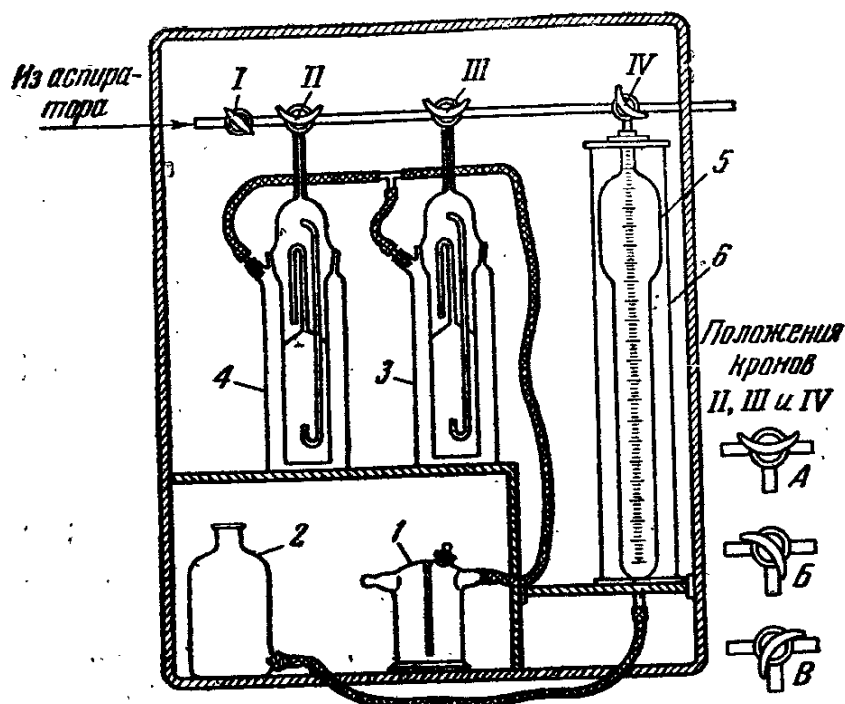


Рис. 5. Прибор для определения содержания кислорода:

1—предохранительная склянка; 2—напорная склянка; 3, 4—поглотительные пипетки; 5—измерительная бюретка; 6—стеклянный кожух бюретки; I—кран; II—IV—серповидные краны.

Для предохранения раствора пирогаллола от соприкосновения с воздухом наружные резервуары поглотительных пипеток соединяют с предохранительной склянкой 1, содержащей 5—10%-ный раствор NaOH .

Подготовка аппарата к анализу. В напорную склянку 2 наливают около 150 мл насыщенного раствора сульфата натрия.

Пробу газа для анализа отбирают аспиратором (на рисунке не показан), состоящим из двух склянок емкостью 0,5—1 л каждая, соединенных между собой резиновой трубкой. Одна склянка открыта, а вторая плотно закрыта пробкой, сквозь которую проходит стеклянная трубка с трехходовым краном.

В склянки наливают 5—10%-ный раствор едкого натра так, чтобы открытая склянка была заполнена доверху, а уровень раствора в закрытой склянке находился несколько выше нижнего тубуса.

Отбор пробы

Прежде чем отобрать пробу газа на анализ, необходимо проверить аспиратор на герметичность. Для этого открывают кран на первой склянке аспиратора, вторую открытую склянку поднимают выше первой и заполняют первую склянку до крана раство-

ром; кран закрывают, открытую склянку опускают ниже первой и оставляют на некоторое время в таком положении. Если уровень раствора в склянке с краном не понижается, аспиратор герметичен. В противном случае необходимо проверить кран и трубку и ликвидировать неплотность.

Затем аспиратор через трехходовой кран присоединяют к линии отбора проб газа. Открытая склянка аспиратора должна при этом находиться ниже закрытой. Открывают кран и засасывают в склянку газ. Поднимают открытую склянку и одновременно поворачивают трехходовой кран, разобщая аспиратор с линией отбора проб, и выпускают набранный газ в атмосферу. Эту операцию повторяют 3—4 раза для продувки линии. Затем отбирают в аспиратор около 400 мл газа и склянку аспиратора с отобранной пробой встряхивают 20—30 мин. для полного поглощения окислов азота раствором щелочи.

После нескольких определений необходимо менять раствор щелочи в аспираторе.

Ход определения

Перед началом анализа проверяют аппарат на герметичность. Для этого измерительную бюретку и обе поглотительные пипетки заполняют соответствующими растворами до меток, закрывают кран *I*, краны *II* и *III* ставят в положение *A*, кран *IV*—в положение *B* и в аппарате создают разрежение, опуская напорную склянку 2. Если аппарат герметичен, то не должно наблюдаться понижения уровня жидкости в бюретке и повышения уровней жидкости в пипетках. В случае отсутствия герметичности проверяют резиновые соединения и краны.

Для перевода пробы газа из аспиратора в аппарат поступают следующим образом. Измерительную бюретку 5 аппарата заполняют до метки раствором сульфата натрия, поднимая напорную склянку 2. Затем свободный отросток крана *IV* соединяют с трехходовым краном аспиратора. Открытая склянка аспиратора должна находиться выше закрытой склянки аспиратора с пробой газа. Кран *IV* ставят в положение *B* и, опуская напорную склянку 2, набирают в бюретку 5 из аспиратора 40—50 мл газа. Затем трехходовой кран на аспираторе ставят в положение, при котором бюретка сообщается с атмосферой, и, поднимая напорную склянку 2, вытесняют газ из бюретки в атмосферу. Эту операцию повторяют 2—3 раза для продувки соединительных трубок испытуемым газом. Затем в бюретку отбирают немного более 100 мл газа и закрывают кран *IV*. Поднимая напорную склянку 2, доводят уровень жидкости в бюретке до метки, соответствующей 100 мл, и, быстро поворачивая кран *IV* в положение *B*, выпускают избыток газа в атмосферу. Кран *IV* снова закрывают и проверяют объем газа в бюретке.

Для поглощения кислорода кран поглотительной пипетки 3 (или 4) ставят в положение *B*, а кран *IV*—в положение *B* и, под-

нимая напорную склянку 2, медленно вытесняют газ в пипетку. Затем, опуская напорную склянку, переводят газ из пипетки снова в бюретку. Эту операцию повторяют 6—7 раз до прекращения поглощения кислорода. Перед измерением объема газа уровень жидкости в поглотительной пипетке доводят до метки, закрывают кран пипетки и выжидают 1—2 мин., пока жидкость стечет со стенок бюретки. Устанавливают уровень жидкости в бюретке и в напорной склянке на одной высоте для приведения к атмосферному давлению и отмечают объем оставшегося в бюретке газа. Проводят повторное поглощение кислорода и, если при этом объем газа не изменяется, считают определение законченным. После приведения газа к атмосферному давлению отсчитывают объем оставшегося в бюретке газа.

Расчет

В зависимости от степени окисления NO в NO₂ в нитрозном газе содержание кислорода (в процентах) рассчитывают по разным формулам.

При степени окисления выше 50%:

$$\%O_2 = \frac{(100 - V)[100 - (a + b)]}{100}$$

При степени окисления ниже 50%:

$$\%O_2 = \frac{(100 - V) \left[100 - \left(a + b + \frac{a - b}{4} \right) \right]}{100} + \frac{a - b}{4}$$

где V —объем газа, оставшегося в бюретке после поглощения кислорода, мл;

a —содержание NO в газе, % объемн.;

b —содержание NO₂ в газе, % объемн.

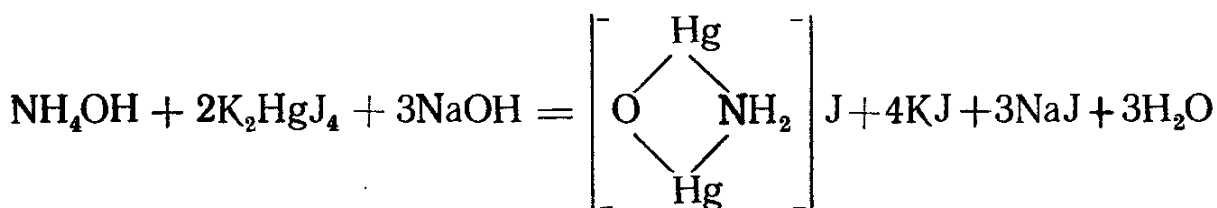
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ В НИТРОЗНЫХ ГАЗАХ ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ БАШЕН

Содержание аммонийных солей в нитрозных газах определяют качественно и количественно. Количественное определение проводят колориметрическим или титрометрическим методом.

Качественное открытие

Принцип метода. Нитрозные газы поглощают раствором едкого натра и добавляют к раствору реактив Несслера.

В присутствии аммонийных солей образуется комплексное соединение желтого цвета:



Появление желтой окраски раствора или бурого осадка свидетельствует о наличии в нитрозных газах аммонийных солей.

Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

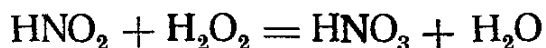
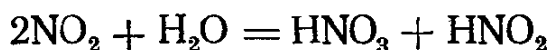
Реактив Несслера. Растворяют 18,26 г КJ в 30 мл дистиллированной воды и переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 л. Добавляют 22,72 г HgJ_2 и перемешивают до растворения. Отдельно растворяют 40 г NaOH в 950 мл свободной от NH_3 воды. Последний раствор приливают к первому до общего объема 1 л. Раствору дают постоять 3—4 суток и затем фильтруют через стеклянный фильтр или сливают с осадка.

Ход определения

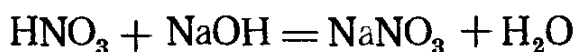
Исследуемый газ отбирают в эвакуированную колбу емкостью 0,5—1 л, в которую предварительно наливают 25—50 мл 0,1 н. раствора NaOH. Колбу с отобранной пробой встряхивают, после чего добавляют 1,0 мл реактива Несслера. Появление интенсивной желтой окраски раствора или бурого осадка указывает на присутствие аммонийных солей в газе.

Колориметрическое определение

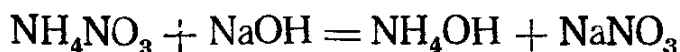
Принцип метода. Окислы азота, присутствующие в газе, окисляют перекисью водорода:



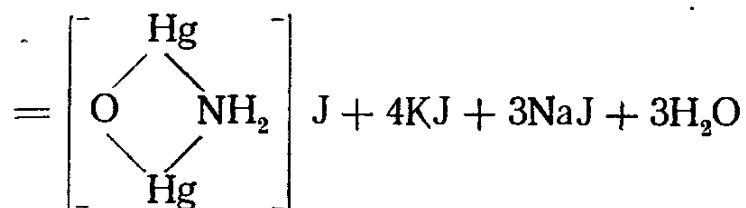
Образовавшуюся HNO_3 определяют титрометрическим методом:



Аммиак отгоняют из оттитрованной пробы:



и определяют его содержание колориметрическим методом:



По интенсивности образующейся окраски определяют содержание аммонийных солей при помощи фотоколориметра или визуально, при помощи шкалы стандартных растворов.

Реактивы

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Едкий натр, 0,1 н. и 40%-ный растворы.

Метиловый красный—индикатор.

Реактив Несслера (приготовление см. стр. 23).

Хлорид аммония, стандартные растворы. **Р а с т в о р А.** Растворяют 0,3147 г хлорида аммония х. ч. (лучше свежеевозогнанного) в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и объем раствора доводят до метки. 1 мл раствора соответствует 0,1 мг (или 0,13 нмл) NH_3 , или 0,47 мг NH_4NO_3 .

Р а с т в о р Б. Переносят 100 мл раствора А в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. 1 мл раствора соответствует 0,01 мг (или 0,013 нмл) NH_3 , или 0,047 мг NH_4NO_3 .

Фотоколориметрический метод

Приготовление шкалы стандартных растворов и построение калибровочной кривой

В 10 мерных колб емкостью по 50 мл вносят пипеткой от 0,25 до 2,5 мл (с интервалом в 0,25 мл) стандартного раствора А, доводят объем раствора в каждой колбе водой до метки и перемешивают. Затем прибавляют в каждую колбу по 1 мл реактива Несслера, вторично перемешивают и через 10 мин. измеряют с помощью фотоколориметра с применением синего светофильтра ($\lambda=415 \text{ м}\mu$) оптическую плотность всех приготовленных растворов. Нуль прибора устанавливают по раствору, состоящему из 50 мл воды и 1 мл реактива Несслера.

Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание NH_3 (в нмл) или NH_4NO_3 (в мг) в приготовленных растворах, а на оси ординат—измеренную оптическую плотность растворов.

Ход определения

Для отбора пробы газа применяют колбу (см. рис. 1, стр. 9) емкостью около 0,5 л. Колбу закрывают пришлифованной пробкой с трубкой, доходящей почти до дна колбы. В нижней части трубка снабжена пористой пластинкой. Емкость колбы точно устанавливают калиброванием.

Перед отбором пробы наливают в колбу 50 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и эвакуируют колбу до небольшого остаточного давления (20—30 мм рт. ст.). Разрежение в колбе измеряют по ртутному манометру.

Для отбора проб применяют фарфоровые или стеклянные трубки внутренним диаметром 3—5 мм. Внутреннюю поверхность газоотборных трубок перед анализом промывают водой, после чего на оба конца трубок надевают небольшие резиновые трубки, закрытые бусинами (для защиты газоотборных трубок от воздействия NH_3 из окружающей среды).

Предварительную продувку и обогрев газоотборных трубок не производят во избежание осаждения нитрата аммония на стенках трубок. После предварительной подготовки присоединяют к газоотборной трубке колбу, вводят трубку внутрь газохода на глубину $\frac{1}{3}$ его диаметра, после чего тотчас же отбирают пробу, медленно поворачивая кран на колбе и заканчивая отбор в течение 30—40 сек. После отбора пробы колбу отъединяют. Концы газоотборных трубок вновь закрывают отрезками резиновых трубок с бусинами и интенсивно встряхивают колбу в течение 2—3 мин.

Выжидают, пока газ в колбе не примет комнатную температуру, и измеряют разрежение в ней. Открывают колбу, промывают водой трубку с пористой пластинкой и приливают промывные воды к раствору в колбе. Промывают водой внутреннюю часть газоотборной трубки и также присоединяют промывные воды к раствору в колбе.

Прибавляют к раствору несколько капель индикатора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски из красной в желтую. Если во время титрования окраска разрушается, то прибавляют еще 2—3 капли индикатора. Отмечают объем 0,1 н. раствора NaOH (в мл), израсходованного на титрование. Раствор переводят в колбу 1 для перегонки (см. рис. 4, стр. 17). Несколько раз ополаскивают пробоотборную колбу и присоединяют промывные воды к раствору в колбе для перегонки. Объем раствора в колбе для перегонки должен составлять около 150—200 мл. Закрывают колбу 1 резиновой пробкой, в которую вставлена металлическая трубка 3. В приемник 7 наливают 25—30 мл воды так, чтобы уровень ее был выше отверстия боковой трубки приемника. После присоединения приемника через капельную воронку 2 в колбу наливают 20—25 мл 40%-ного раствора NaOH и отгоняют аммиак, как это описано на стр. 17.

После окончания отгонки весь раствор из приемника переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают приемник, приливая промывные воды в ту же мерную колбу, доводят объем раствора водой до метки и определяют содержание аммиака фотоколориметрическим методом.

Для фотоколориметрического определения берут 50 мл раствора из мерной колбы, добавляют 1 мл реактива Несслера, перемешивают и через 10 мин. полученный раствор наливают в кювету фотоколориметра (такого же размера, как и для построения калибровочной кривой). Оптическую плотность раствора измеряют с применением синего светофильтра ($\lambda=415$ мμ), устанавливая нуль по раствору, состоящему из 50 мл воды и 1 мл реактива Несслера.

Расчет

По калибровочной кривой находят содержание NH_3 или NH_4NO_3 , соответствующее определенной оптической плотности раствора.

Содержание аммиака (x) в газе в нмл/нм^3 рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot 50} = \frac{2\,000\,000 \cdot a}{V_0 + 2,24 \cdot b \cdot K}$$

Содержание нитрата аммония (y) в газе в мг/нм^3 рассчитывают по формуле:

$$y = \frac{a_1 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot 50} = \frac{2\,000\,000 \cdot a_1}{V_0 + 2,24 \cdot b \cdot K}$$

где a —объем NH_3 , найденный по калибровочной кривой, нмл ;

V_0 —остаточный объем отобранного для анализа газа в колбе после поглощения окислов азота, нмл ;

b —количество 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование раствора в колбе после поглощения окислов азота, мл ;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

2,24—объем NO или NO_2 , соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора NaOH , мл ;

a_1 —количество NH_4NO_3 , найденное по калибровочной кривой, мг .

Величину V_0 рассчитывают по формуле:

$$V_0 = \frac{(V - 50) \cdot 273 \cdot (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

где V —объем пробы газа (емкость колбы), мл ;

P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы газа, мм рт. ст. ;

P_2 —разрежение в колбе после отбора пробы газа, мм рт. ст. ;

t —температура воздуха в помещении, $^{\circ}\text{C}$.

Примечание. Если при фотоколориметрическом определении содержания аммонийных солей в нитрозных газах окраска раствора после добавления реактива Несслера слишком интенсивна, то для колориметрирования берут раствора меньше 50 мл (25, 10 или 5 мл), доводят объем раствора водой до 50 мл, прибавляют 1 мл реактива Несслера и колориметрируют (разбавление раствора учитывают при расчете результатов анализа).

Визуальный метод

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 10 одинаковых пробирок диаметром 10—12 мм наливают от 0,5 до 5,0 мл (с интервалом в 0,5 мл) стандартного раствора Б и добавляют дистиллированную воду до объема 10 мл. Затем вводят в каждую пробирку по 0,5 мл реактива Несслера. Через 10 мин. шкала готова к употреблению. Шкала устойчива в течение суток, после чего ее надо заменять новой.

Ход определения

Ход определения такой же, как и при фотоколориметрическом определении (см. стр. 25). Отличие заключается в том, что из мерной колбы емкостью 100 мл отбирают в пробирку (из такого же стекла и таких же размеров, как пробирки стандартной шкалы) 10 мл приготовленного раствора, добавляют 0,5 мл реактива Несслера и через 10 мин. определяют содержание NH_3 или NH_4NO_3 сравнением окраски приготовленного раствора с окраской растворов стандартной шкалы.

Расчет

Содержание аммиака (x) в нмл/нм^3 в нитрозных газах рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a_2 \cdot 0,013 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot 10} = \frac{130\,000 \cdot a_2}{V_0 + 2,24 \cdot b \cdot K}$$

Содержание нитрата аммония (y) в мг/нм^3 в нитрозных газах рассчитывают по формуле:

$$y = \frac{a_2 \cdot 0,047 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot 10} = \frac{470\,000 \cdot a_2}{V_0 + 2,24 \cdot b \cdot K}$$

где a_2 —объем стандартного раствора Б (см. стр. 24), содержащегося в пробирке, окраска раствора в которой соответствует окраске приготовленного раствора, мл ;

0,013—количество NH_3 , соответствующее 1 мл стандартного раствора Б, мл ;

0,047—количество NH_4NO_3 , соответствующее 1 мл стандартного раствора Б, мг .

Остальные обозначения см. стр. 26.

П р и м е ч а н и е. Если при визуальном определении содержания аммонийных солей в нитрозных газах окраска раствора после добавления реактива Несслера слишком интенсивна, то для колориметрирования берут меньше 10 мл раствора (5, 2 или 1 мл), доводят объем водой до 10 мл, прибавляют 0,5 мл реактива Несслера и колориметрируют (разбавление раствора учитывают при расчете результатов анализа).

Титрометрическое определение

К титрометрическому определению прибегают в том случае, если при прибавлении реактива Несслера к растворам, приготовленным для колориметрирования, выпадает осадок или образуется заметная муть.

Принцип метода. Содержание аммиака определяют титрованием серной кислотой раствора, полученного после отгонки аммиака.

Реактивы

Серная кислота, 0,1 н. раствор.
Остальные реактивы см. стр. 24.

Ход определения

Берут определенный объем оставшегося в мерной колбе раствора, переводят его в коническую колбу, добавляют 2—3 капли метилового красного и титруют 0,1 н. раствором серной кислоты. Один раз в сутки проводят контрольное определение, для чего в перегонную колбу наливают 20—25 мл 40%-ного раствора NaOH, добавляют воды до общего объема 150—200 мл, отгоняют так же, как пробу, и титруют 0,1 н. раствором серной кислоты.

Расчет

Содержание аммиака (x) в нмл/нм^3 в нитрозных газах рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(a_3 - c) \cdot K_1 \cdot 2,24 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot V_1}$$

Содержание нитрата аммония (y) в мг/нм^3 в нитрозных газах рассчитывают по формуле:

$$y = \frac{(a_3 - c) \cdot K_1 \cdot 8 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{(V_0 + b \cdot K \cdot 2,24) \cdot V_1}$$

где a_3 —объем 0,1 н. раствора серной кислоты, израсходованного на титрование пробы, мл;

c —объем 0,1 н. раствора серной кислоты, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора H_2SO_4 точно к 0,1 н.;

V_1 —объем раствора, взятого из мерной колбы емкостью 100 мл для титрования, мл;

8—количество NH_4NO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, мг;

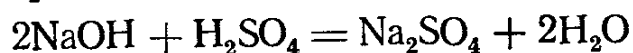
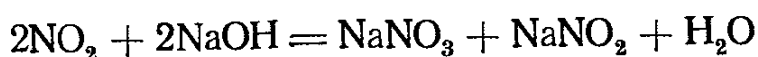
2,24—объем NH_3 , соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , мл.

Остальные обозначения см. стр. 26.

Примечание. При определении содержания аммонийных солей в нитрозных газах необходимо пользоваться дистиллированной водой, не содержащей аммиака (проверка с реактивом Несслера).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ГАЗАХ ИЗ КОНДЕНСАТОРОВ ОКИСЛОВ АЗОТА

Принцип метода. Окислы азота поглощают титрованным раствором $NaOH$ и определяют их количество титрованием избытка щелочи кислотой:



Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).

Ход определения

В толстостенную круглодонную колбу емкостью 0,5 л, предварительно калиброванную по воде, приливают из бюретки 75—100 мл (в зависимости от содержания окислов азота) 0,1 н. раствора $NaOH$. Колбу плотно закрывают резиновой или притертой пробкой, снабженной стеклянным краном, и эвакуируют водоструйным или масляным насосом до остаточного давления 60—70 мм рт. ст.

Проверяют герметичность колбы, для чего перевертывают колбу краном вниз; в колбу не должны поступать пузырьки воздуха. Присоединяют колбу к манометру и отмечают разрежение в колбе (P_1). После этого присоединяют колбу к газоотборной трубке (предварительно продутой исследуемым газом) и засасывают газ в колбу до прекращения шума в кране.

Встряхивают содержимое колбы 5—10 мин., выжидают, когда оно примет комнатную температуру, и снова измеряют разрежение в колбе (P_2). Отмечают температуру помещения. Осторожно открывают кран, впускают в колбу воздух, вынимают пробку,

ополаскивают дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в колбе и титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором H_2SO_4 в присутствии метилового красного или смешанного индикатора.

Расчет

Содержание окислов азота (x) в объемных процентах, в пересчете на NO_2 , вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a \cdot K - b \cdot K_1) \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + (a \cdot K - b \cdot K_1) \cdot 2,24}$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH , введенного в колбу, *мл*;
 K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

b —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование, *мл*;
 K_1 —поправочный коэффициент для приведения раствора H_2SO_4 к точно 0,1 н.;

2,24—объем NO_2 , соответствующий 1 *мл* 0,1 н. раствора NaOH , *мл*;

V_0 —объем газа в колбе после поглощения окислов азота, приведенный к нормальным условиям, *мл*.

Значение V_0 вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{(V - a) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

где V —емкость колбы, *мл*;

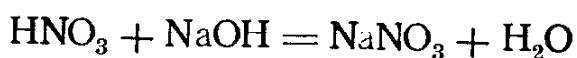
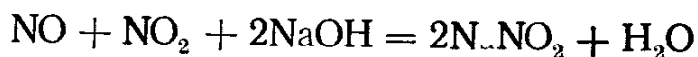
P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы газа, *мм рт. ст.*;

P_2 —разрежение в колбе после отбора газа, *мм рт. ст.*;

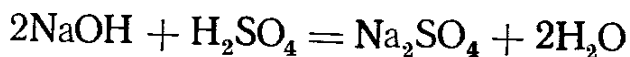
t —температура окружающего воздуха.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА И ПАРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В НИТРОЗНЫХ ГАЗАХ ПОСЛЕ НИТРООЛЕУМНОЙ АБСОРБЦИИ И В ОТДУВОЧНЫХ ГАЗАХ ИЗ АВТОКЛАВА

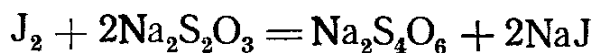
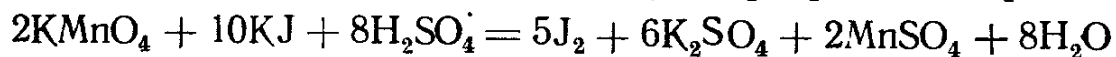
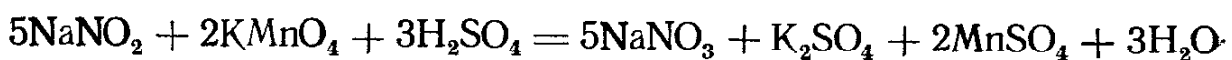
Принцип метода. Поглощают окислы азота и пары азотной кислоты раствором едкого натра:



Определяют общую кислотность титрованием избытка щелочи кислотой:



Содержание нитритов определяют окислением их перманганатом с последующим иодометрическим титрованием избытка перманганата:



Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 25%-ный и 0,1 н. растворы.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).

Крахмал—индикатор.

Ход определения

Для отбора пробы газа служит круглодонная колба емкостью 4—5 л*, плотно закрываемая резиновой пробкой со вставленным в нее стеклянным краном.

Емкость колбы измеряют следующим путем. Колбу с пробкой и краном взвешивают на технических весах, затем колбу заполняют доверху дистиллированной водой, закрывают пробкой с краном так, чтобы под пробкой и в канале крана не оставалось воздуха, и вторично взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями, выраженная в граммах, соответствует емкости колбы (V) в миллилитрах.

Наливают в колбу такой объем 0,1 н. раствора щелочи, чтобы он приблизительно в 2 раза превышал объем, необходимый для поглощения окислов азота и азотной кислоты. Закрывают колбу пробкой с краном и эвакуируют водоструйным или масляным насосом до остаточного давления 60—70 мм рт. ст.

Проверяют герметичность колбы, для чего переворачивают колбу краном вниз; в колбу при этом не должны поступать пузырьки воздуха. Если колба герметична, измеряют в ней разрежение (P_1), соединяя кран в пробке колбы с ртутным манометром. После этого колбу присоединяют к пробоотборной трубке и засасывают газ в колбу (до прекращения шума в кране).

Колбу встряхивают 20—30 мин., охлаждают до комнатной температуры, вторично измеряют в ней разрежение (P_2) и отмечают температуру помещения.

* При отсутствии круглодонных колб большой емкости можно применять толстостенные бутылки. В этом случае рекомендуется обшить их плотной тканью или обтянуть сеткой.

Затем осторожно открывают кран, впускают в колбу воздух, вынимают пробку и ополаскивают ее дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к основному раствору. Содержимое колбы количественно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Для определения общей кислотности переносят 100 мл раствора из мерной колбы в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором H_2SO_4 в присутствии метилового красного или смешанного индикатора до появления переходной окраски, свойственной выбранному индикатору.

Для определения содержания нитритов наливают в коническую колбу с притертой пробкой из бюретки 0,1 н. раствор KMnO_4 , объем которого должен быть приблизительно в 2 раза больше объема, необходимого для окисления нитритов. Прибавляют 10—15 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 и 100 мл раствора из мерной колбы, перемешивают и оставляют стоять в темном месте в течение 15 мин., изредка перемешивая. Затем прибавляют 20 мл 10%-ного раствора KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вначале титруют до слабо-желтого окрашивания, затем к раствору добавляют 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания.

Расчет

Содержание окислов азота в газе (x) (в пересчете на NO_2) и содержание паров HNO_3 в газе (y) в объемных процентах вычисляют по формулам:

$$x = \frac{(c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 2,24 \cdot 2,5 \cdot 100}{V_0 + (a \cdot K_1 - 2,5b \cdot K_2) \cdot 2,24}$$

$$y = \frac{[(a \cdot K_1 - 2,5b \cdot K_2) - (c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 2,5] \cdot 2,24 \cdot 100}{V_0 + (a \cdot K_1 - 2,5b \cdot K_2) \cdot 2,24}$$

где

a —объем 0,1 н. раствора NaOH , прилитого в колбу, мл;

b —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование избытка раствора NaOH , мл;

c —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятого для анализа, мл;

d —объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование избытка перманганата, мл;

K_1 , K_2 , K_3 и K_4 —поправочные коэффициенты для приведения концентраций растворов NaOH , H_2SO_4 , KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответственно к точно 0,1 н.;

2,24—количество NO_2 и паров HNO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 или NaOH , мл;

2,5—множитель, учитывающий разбавление раствора;

V_0 —объем газа в колбе после поглощения окислов азота и паров азотной кислоты, приведенный к нормальным условиям, мл.

Объем V_0 вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{(V - a) \cdot 273 (P_1 - P_2)}{(273 + t) \cdot 760}$$

где V —емкость колбы, мл;

a —объем введенного в колбу 0,1 н. раствора NaOH, мл;

P_1 —разрежение в колбе до отбора пробы, мм рт. ст.;

P_2 —разрежение в колбе после отбора пробы, мм рт. ст.;

t —температура окружающего воздуха, °C.

Примечания. 1. Если в нитрозных газах после нитроолеумной абсорбции и в отдувочных газах из автоклава требуется определять сумму $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ (в пересчете на NO_2), то анализ проводят так же, как при определении окислов азота в газах из конденсаторов жидких окислов азота (см. стр. 29).

2. Для ускоренного определения нитритного азота можно применять метод прямого титрования перманганата исследуемым раствором (стр. 10).

В этом случае содержание окислов азота в газе в объемных процентах, считая на NO_2 , вычисляют по формуле:

$$\% \text{NO}_2 = \frac{V_2 \cdot 2,24 \cdot 250 \cdot 100}{[V_0 + (a \cdot K_1 - b \cdot K_2 2,5) \cdot 2,24] \cdot V_1}$$

где V_2 —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятого для окисления, мл;

V_1 —объем раствора из мерной колбы (см. стр. 32), пошедшего на титрование, мл.

Остальные обозначения те же, что на стр. 32.

АНАЛИЗ КИСЛОРОДА ИЗ КОЛЛЕКТОРА

Принцип метода. Кислород поглощают аммиачным раствором хлорида одновалентной меди. По уменьшению объема газовой смеси до и после поглощения кислорода вычисляют его содержание.

Реактив

Аммиачный раствор хлорида одновалентной меди для поглощения кислорода. 760 г хлорида аммония растворяют в смеси 1 л дистиллированной воды и 1 л водного раствора аммиака уд. в. 0,93. Приготовленный раствор наливают в поглотительную пипетку, заполненную спиралями из чистой проволоки красной меди, с которой раствор находится в постоянном соприкосновении.

Аппаратура

Прибор для определения кислорода (рис. 6) состоит из поглотительного сосуда 9 и измерительной бюретки 5. Поглотительный сосуд представляет собой цилиндрическую пипетку с тубусом, закрываемым резиновой пробкой. Тубус служит для заполнения пипетки медными спиралями. Нижняя часть пипетки сообщается

трубкой небольшого диаметра с шаром 8, к которому с противоположной стороны припаяна открытая трубка.

К верхней части пипетки припаяна капиллярная трубка 7, согнутая в виде колена. Конец ее присоединен к капиллярной трубке 4, в свою очередь соединенной с бюреткой 5 емкостью

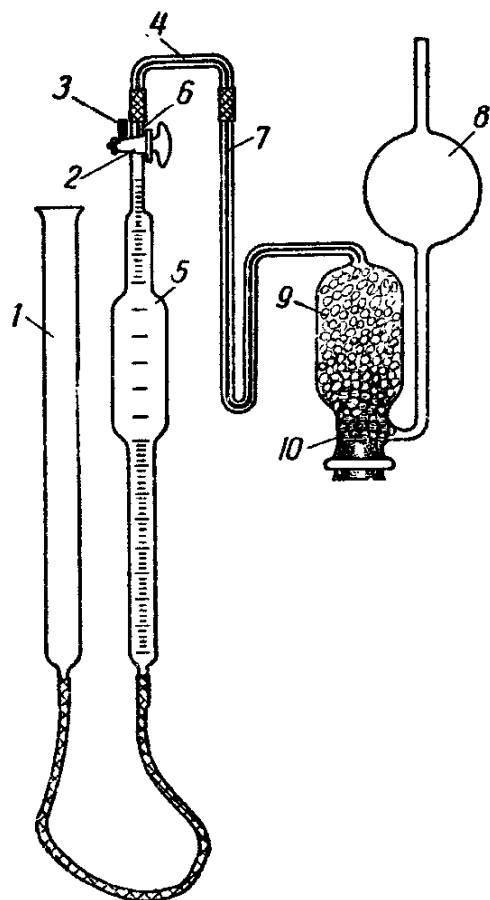


Рис. 6. Прибор для определения содержания кислорода:

1—уравнивательная трубка; 2—кран; 3, 6—отростки крана; 4, 7—капиллярные трубки; 5—измерительная бюретка; 8—шарообразное расширение; 9—поглощающий сосуд; 10—тубус с резиновой пробкой.

100 мл (соединения осуществляются при помощи резиновых трубок). Верхняя и нижняя части бюретки сужены для большей точности отсчета объемов газа, взятого для анализа и оставшегося после поглощения кислорода.

Нижнее деление бюретки соответствует нулю. В промежутке от основания крана 2, соответствующего 100 мл, и до деления, соответствующего 95 мл, цена деления составляет 0,1 мл. В нижней части бюретки объем также отсчитывают с точностью до 0,1 мл. Бюретка соединена при помощи резиновой трубки с уравнивательной трубкой 1.

Подготовка прибора к анализу. Проволоку красной меди диаметром около 0,8 мм навивают на палочку диаметром около 5 мм и спираль разрезают на отрезки длиной 10 мм. Приготовленные спирали промывают для обезжиривания каким-либо органическим растворителем, затем промывают разбавленной (1 : 1) азотной

кислотой и большим количеством воды и заполняют ими почти всю цилиндрическую часть сосуда 9. Плотнo закрывают тубус 10 сосуда 9 резиновой пробкой и вводят в сосуд 9 такое количество поглотительного раствора, чтобы была заполнена вся цилиндрическая часть его и часть шара 8.

В уравнивательную трубку 1 наливают подкисленную и подкрашенную индикатором метиловым оранжевым дистиллированную воду. Поднимая трубку 1, полностью заполняют водой бюретку до тех пор, пока вода не начнет выливаться через отросток 3.

Поворотом крана 2 соединяют бюретку с поглотительным сосудом и опусканием трубки 1 заполняют поглотительным раствором сосуд 9, капиллярные трубки 7 и 4 и канал в кране 2, после чего кран 2 закрывают. Газ, перешедший при этом в бюретку, снова вытесняют из нее через отросток 3.

Подготовленный аппарат проверяют на герметичность. Для этого закрывают трубку шара 8, заполняют бюретку 5 запирающей жидкостью, соединяют бюретку краном 2 с поглотительным сосудом и опускают трубку 1. Если аппарат герметичен, то уровень жидкости в бюретке 5 не должен понижаться.

Ход определения

После того как поглотительный сосуд заполнен до крана 2 (включая канал в кране) раствором и бюретка (включая отросток 3)—запирающей жидкостью, присоединяют к отростку 3 трубку, подводющую исследуемый газ (трубка должна быть предварительно продута исследуемым газом).

Наполняют бюретку исследуемым газом, опуская уравнительную трубку 1. Закрывают кран 2 и отъединяют газопроводящую трубку. Медленно поднимая трубку 1 при открытом кране 2, доводят уровень жидкости в бюретке до нулевого деления. При этом, во избежание попадания воздуха в бюретку извне, следят за тем, чтобы уровень жидкости в трубке 1 был постоянно несколько выше уровня в бюретке. Кран 2 закрывают. По истечении 3—5 мин. отмечают объем взятого для анализа газа. В этот момент уровни жидкости в бюретке и трубке 1 находятся на одной высоте. Соединяют краном 2 бюретку с поглотительным сосудом и поднятием трубки 1 переводят весь газ из бюретки в поглотительный сосуд. Кран 2 закрывают, когда запирающая жидкость заполнит капиллярную трубку 7.

Для лучшего поглощения кислорода содержимое поглотительного сосуда осторожно встряхивают.

Через 5—10 мин. поглощение кислорода обычно заканчивается, и остаток газа переводят из поглотительного сосуда в бюретку (сообщая их краном 2 и опуская трубку 1). Как только поглотительный раствор заполнит капиллярные трубки 7 и 4 до крана 2 (включая канал крана), последний закрывают.

Через 3—5 мин. приводят газ в бюретке к атмосферному давлению, устанавливая уровни жидкости в трубке 1 и бюретке на одной высоте, и отмечают остаточный объем газа.

Для проверки полноты поглощения кислорода газ после отсчета остаточного объема переводят еще раз в поглотительный сосуд, встряхивают его содержимое, снова переводят газ в бюретку и измеряют его объем. Если при этом объем уменьшится по сравнению с измеренным после первого поглощения, то переводят еще раз газ в поглотительный сосуд.

Расчет

Содержание кислорода в объемных процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{O}_2 = \frac{V - V_1}{V} \cdot 100$$

где V —объем газа, взятого для анализа, мл;
 V_1 —объем газа после поглощения кислорода, мл.

Примечание. Смену запирающей жидкости производят после того, как она приобретет желтую окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКОМ И ГАЗООБРАЗНОМ КИСЛОРОДЕ

Принцип метода. Летучие органические примеси, находящиеся в жидком и газообразном кислороде, сжигают при 600° в присутствии катализатора, состоящего из окиси кобальта и окиси меди, нанесенных на пористый фарфор. Образовавшуюся при сжигании двуокись углерода поглощают раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и определяют ее количество по изменению электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или титрованием избытка раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ раствором HCl .

Кондуктометрическое определение

Реактивы

Гидрат окиси бария, 0,005 н. или 0,01 н. раствор (поглотительный раствор для определения двуокиси углерода)* и 0,1 н. раствор (для очистки газа от двуокиси углерода).

Соляная кислота, 0,01 н. раствор.

Фенолфталеин—индикатор.

Едкое кали, 25%-ный раствор.

Едкое кали или едкий натр, плавленые.

Хлорид калия х. ч., 0,01 н. раствор.

Катализатор. Смесь 3 г нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 35 г нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворяют в возможно малом количестве воды и этим раствором пропитывают 100 г промытого 2—3 раза дистиллированной водой и высушенного мелкого пористого фарфора (кусочки размерами 1,5—2 мм). Пропитывание проводят в несколько приемов с последующим просушиванием при 100° . После первого пропитывания сливают раствор солей, просушивают кусочки, снова пропитывают их оставшимся раствором и повторяют такую обработку до тех пор, пока не впитается весь раствор. Затем кусочки катализатора постепенно нагревают и прокалывают при 400° в фарфоровой чашке при непрерывном помешивании (в вытяжном шкафу) до прекращения выделения окислов азота. При этом нитраты металлов переходят в окиси.

Вакуумная смазка с низкой упругостью пара. 1,1 вес. ч. парафина и 9 вес. ч. вазелина расплавляют в фарфоровой чашке. В рас-

* Для измерения электропроводности необходимо приготовить раствор из чистого $\text{Ba}(\text{OH})_2$ без добавки BaCl_2 , как это практикуется при приготовлении раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для целей титрования, и применять для приготовления растворов бидистиллят.

плавленную смесь прибавляют 1 вес. ч. мелко нарезанного чистого (невулканизированного) каучука. Смесь выдерживают при 120—130° при постоянном перемешивании до полного растворения каучука. Смазка готова тогда, когда остывшая капля, взятая между пальцами, разлетается легкими частицами при разжимании пальцев. Для удаления паров летучих примесей и воздуха смазку выдерживают под вакуумом несколько часов в расплавленном состоянии*.

Аппаратура

Установка (рис. 7) состоит из двух частей; одна служит для очистки воздуха или кислорода, применяемых для продувки установки, вторая—для анализа жидкого или газообразного кислорода на содержание органических примесей.

Из газа, применяемого для продувки, удаляют органические примеси сжиганием в кварцевой трубке 3, заполненной кобальто-медным катализатором. Перед поступлением в трубку 3 газ проходит через колонку 2 с кусками плавленной щелочи для осушки. Из трубки 3 газ поступает в поглотительную склянку 7 с 25%-ным раствором едкого кали для очистки от образовавшейся двуокиси углерода и в склянки 8 и 9 с 0,1 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (для контроля полноты улавливания двуокиси углерода). Размеры и устройство каталитической трубки 3 те же, что и трубки 11, описанной ниже.

В колонке 10 с кусковой плавленной щелочью газ снова подвергается осушке.

Для отбора пробы исследуемого жидкого кислорода и его последующего испарения служит градуированная пробирка 5, помещаемая в сосуд Дьюара 4. Сосуд 6 является предохранительным.

Испаряющийся кислород, освобожденный от двуокиси углерода и влаги (соответственно в поглотительных склянках 7—9 и колонке 10), поступает в каталитическую кварцевую трубку 11 (внутренним диаметром 25 мм и длиной 500 мм) для сжигания органических примесей.

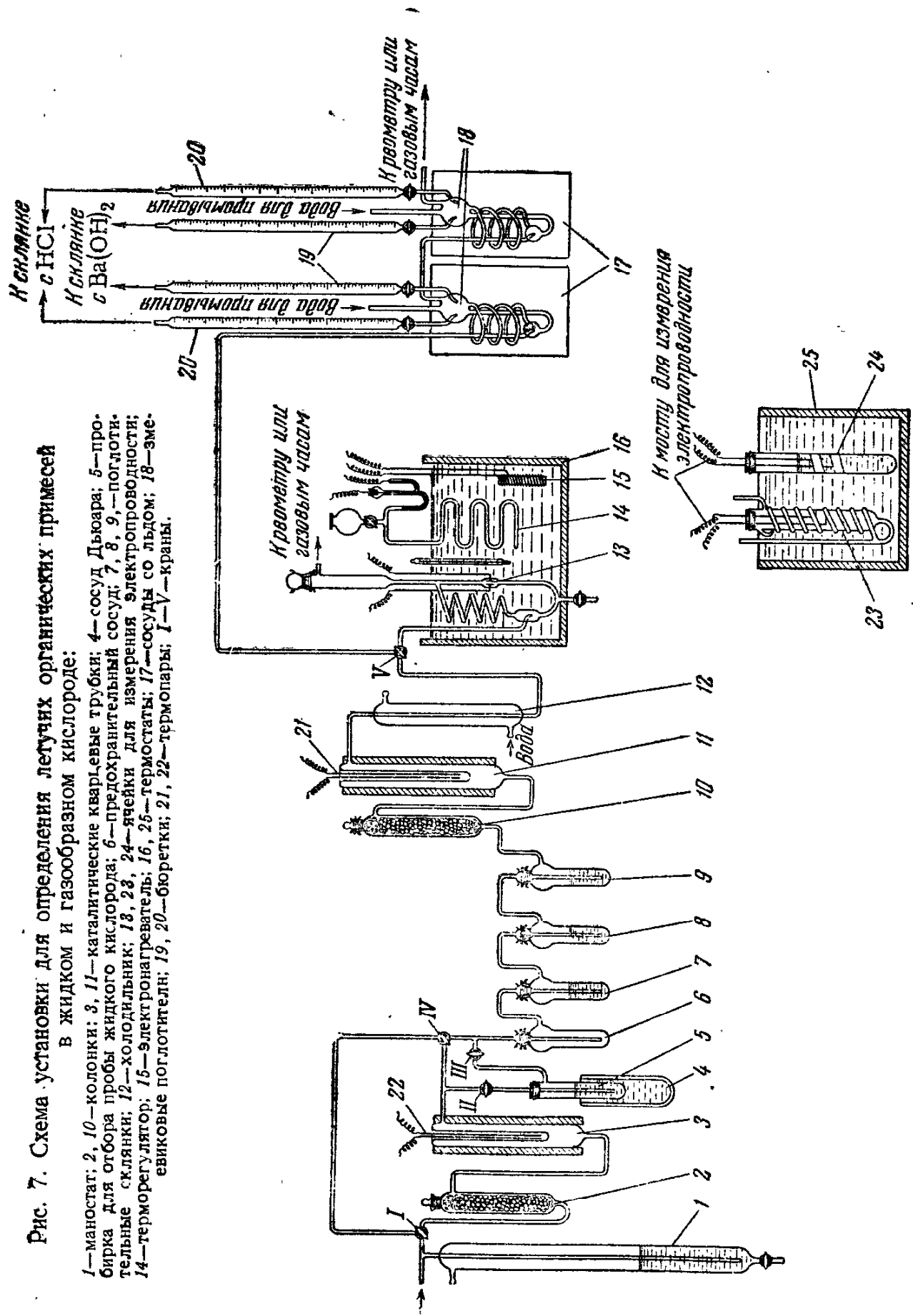
Трубка обмотана нагревательной проволокой, которая сверху покрыта асбестом. Трубка заполнена кобальто-медным катализатором. Рабочая температура в трубке 600°. Для измерения температуры служит термopара 21, вставленная в кожух, впаянный в трубку. Выходящий из трубки газ охлаждают в холодильнике 12.

Образовавшуюся при сжигании органических примесей двуокись углерода определяют двумя способами—измерением электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до и после поглощения CO_2 или титрованием избытка раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В первом случае газ, содержащий CO_2 , поступает в ячейку 13 для измерения электр

* М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1951, стр. 202.

Рис. 7. Схема установки для определения летучих органических примесей в жидком и газообразном кислороде:

1—маностат; 2, 10—колонки; 3, 11—каталитические кварцевые трубки; 4—сосуд Дьюара; 5—пробирка для отбора пробы жидкого кислорода; 6—предохранительный сосуд; 7, 8, 9,—поглотительные склянки; 12—холодильник; 13, 23,—ячейки для измерения электропроводности; 14—терморегулятор; 15—электронагреватель; 16, 25—термостаты; 17—сосуды со льдом; 18—электровые поглотители; 19, 20—бюретки; 21, 22—термометры; 21—V—краны.



тропроводности, находящуюся в термостате 16 с водой. Температура воды автоматически поддерживается электронагревателем 15 и толуоловым терморегулятором 14 в пределах $25 \pm 0,1^\circ$.

Для измерения относительного изменения электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ может быть применен прибор ЭКУ, изготавливаемый ОКБА Государственного комитета Совета Министров СССР по химии*.

На рис. 7 показаны также рабочая 23 и стандартная 24 ячейки прибора ЭКУ. Обе ячейки помещены в термостат 25 с водой для поддержания одинаковых температурных условий в обеих ячейках и устранения влияния колебаний температуры окружающего воздуха.

Если для определения количества двуокиси углерода, образовавшейся при сжигании органических примесей, применяют метод титрования, то пропускают газ, выходящий из каталитической трубки 11 и холодильника 12, через два последовательно соединенных змеевиковых поглотителя 18 с титрованным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Каждый поглотитель соединен с двумя бюретками 19 и 20 для подачи соответственно растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HCl . Во время титрования поглотители помещают в термостаты 17, содержащие смесь воды со льдом.

В конце установки присоединены реометр или газовые часы для поддержания требуемой скорости пропускания газа и измерения его количества. Для равномерной подачи газа при продувке или в случае анализа газообразного кислорода служит маностат 1.

Все соединения должны быть сделаны резиновыми трубками в стык (резиновые трубки предварительно кипятят в 30%-ном растворе щелочи и затем тщательно промывают водой). Краны и шлифы, соприкасающиеся с газом, смазывают вакуумной смазкой, обладающей низкой упругостью пара. Количество соединений в установке должно быть возможно меньшим.

Для уменьшения вредного объема системы и соответственно времени продувки рекомендуется применять для очистки газа от CO_2 поглотители небольших размеров; на концах трубок, по которым газ поступает в жидкость, делают расширения с мелкими отверстиями для распыления газа.

Устройство ячеек для измерения электропроводности. На рис. 8 показана ячейка для измерения электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по схеме, приведенной ниже (см. рис. 10, стр. 41).

Ячейка представляет собой змеевик 3, имеющий 9—10 витков; в нижнюю часть змеевика впаяна капиллярная трубка. Верхняя часть змеевика заканчивается цилиндрическим расширением, сообщаемым с нижней частью змеевика. Емкость ячейки до

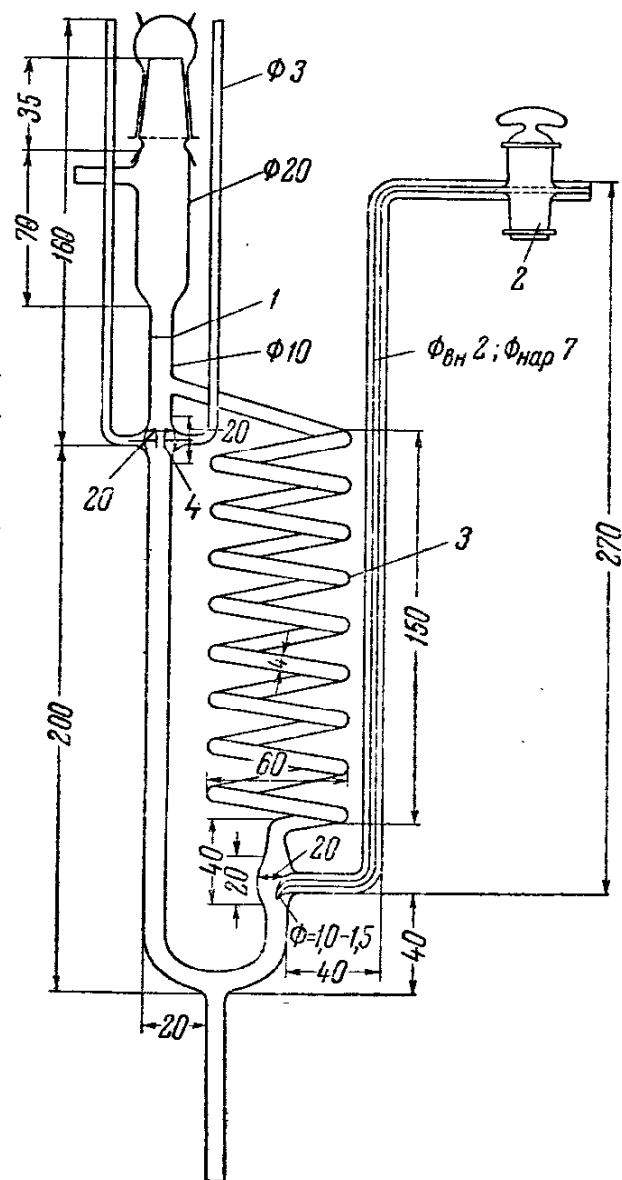
* Подробно см. Монтажно-эксплуатационную инструкцию к электрокондуктометрической установке типа ЭКУ (опытная серия) ИМ-116 в соответствии с ТУ АУ-15—53, ОКБА МХП СССР, 1955 (см. также выпуск 7 настоящего сборника).

Газ поступает по капиллярной трубке через кран 2 и, проходя по змеевику, захватывает раствор, создавая таким образом циркуляцию последнего в ячейке, чем достигаются равномерная

Платинирование электродов, т. е. электролитическое покрытие их платиновой чернью, проводят следующим образом. Ячейку с впаянными электродами тщательно промывают хромовой смесью, затем водой (под конец дистиллированной) и высушивают. Затем заполняют ячейку раствором платинохлористоводородной кислоты (3 г платинохлористоводородной кислоты и 0,02—0,03 г ацетата свинца в 100 мл воды), причем электроды должны быть погружены в жидкость, и подключают к электродам постоянный ток напряжением 4 в (от аккумулятора).

ка, повторяя такую обработку 8—10 раз, пока поверхность электродов не будет однородно покрыта платиновой чернью.

40



1—метка; 2—кран; 3—змеевик; 4—электроды из
листовой платины.

линдр и соединяющейся с ним в верхней части. Спираль состоит из 17 витков.

При такой конструкции ячейки увеличивается время соприкосновения газа с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и достигается быстрое выравнивание концентрации раствора вследствие его циркуляции.

В верхнее отверстие ячейки плотно вставляют резиновую пробку с укрепленными в ней двумя электродами из нержавеющей стали. Электроды имеют вид цилиндров размером 12×15 мм.

Электроды должны быть плотно укреплены в пробке, чтобы расстояние, установленное между ними, не изменялось во время анализа (от вибрации здания или других причин).

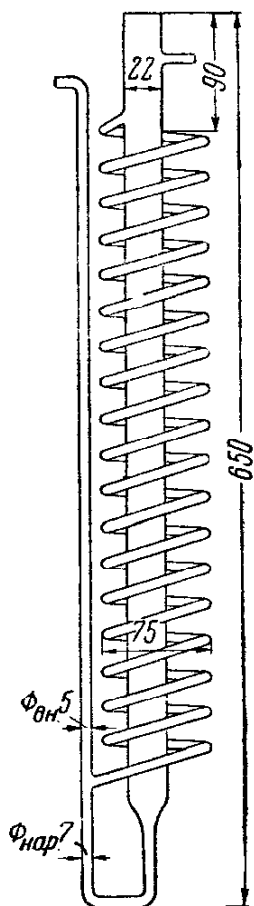


Рис. 9. Рабочая ячейка прибора ЭКУ.

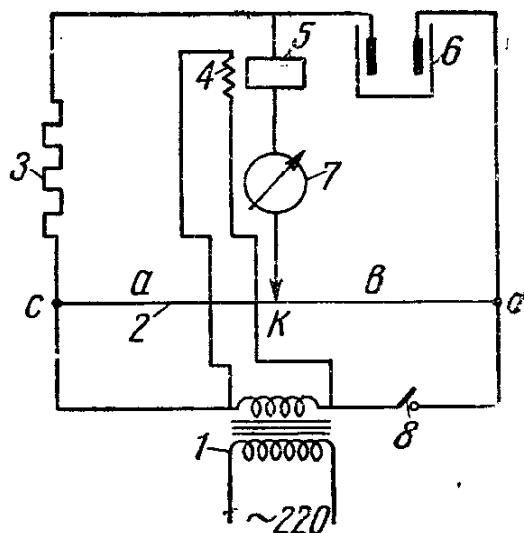


Рис. 10. Электрическая схема прибора для измерения электропроводности раствора:

1—трансформатор; 2—измерительная проволока (реохорд); 3—магазин сопротивлений; 4—катушка возбуждения механического выпрямителя; 5—механический выпрямитель; 6—электролитическая ячейка; 7—нуль-гальванометр; 8—рубильник.

Стандартная ячейка сделана в виде цилиндра, запаянного снизу. Она имеет те же размеры, что и рабочая ячейка.

В верхнее отверстие стандартной ячейки вставлена резиновая пробка с двумя цилиндрическими электродами (тех же размеров, что и электроды рабочей ячейки) из нержавеющей стали.

Обе ячейки—рабочая и стандартная—помещены в общий термостат, наполненный водой до уровня, соответствующего полному погружению змеевика.

Схема измерения электропроводности раствора. Измерение электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в ячейке проводят по схеме равновесного моста, представленной на рис. 10.

Переменный ток от сети через трансформатор 1, понижающий напряжение до 4 в, подается к концам *c* и *d* измерительной проволоки 2 и здесь направляется к двум попарно соединенным сопротивлениям: в точке *c*—к известному сопротивлению *R* (таким сопротивлением является магазин сопротивлений 3) и к части измерительной проволоки *a* и в точке *d*—к другой части измерительной проволоки *b* и искомому сопротивлению *r* электролитической ячейки 6 с раствором Ba(OH)₂, электропроводность* которого хотят определить.

В диагональ моста включен через контакты механического выпрямителя 5 нуль-гальванометр 7 с ценой деления 10⁻⁶ а. Катушка возбуждения 4 механического выпрямителя питается от понизительной обмотки того же трансформатора напряжением 4 в. Для установления равновесия моста перемещают контакт *K* по проволоке реохорда 2.

При подборе соответствующего известного сопротивления *R* (пользуясь магазином сопротивлений 3) перемещают контакт *K* по измерительной проволоке до тех пор, пока стрелка нуль-гальванометра не установится в нулевом положении; при таком положении контакта ток в диагонали моста отсутствует. В этот момент между четырьмя сопротивлениями существует следующая зависимость:

$$\frac{r}{R} = \frac{b}{a}$$

Следовательно, искомое сопротивление

$$r = \frac{b \cdot R}{a}$$

При наличии нуль-гальванометра переменного тока отпадает надобность в механическом выпрямителе, нуль-гальванометр переменного тока включают непосредственно в диагональ моста.

Определение электролитической константы ячейки

По найденному экспериментально значению электропроводности раствора Ba(OH)₂ находят значение его истинной удельной электропроводности, умножая найденное значение на постоянный коэффициент *K*, называемый *электролитической константой прибора*.

Значение электролитической константы прибора зависит от формы и величины электродов и расстояния между ними.

Электролитическую константу прибора определяют, пользуясь раствором с известной удельной электропроводностью, например 0,01 н. раствором химически чистого хлорида калия. Известно, что если в одной и той же ячейке измерены сопротивления двух

* Электропроводность—величина, обратная сопротивлению.

различных растворов с известными удельными электропроводностями κ_1 и κ_2 , то измеренные сопротивления r_1 и r_2 обратно пропорциональны удельным электропроводностям:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$$

или

$$r_1 \cdot \kappa_1 = r_2 \cdot \kappa_2 = K$$

где K —электролитическая константа прибора.

Для определения электролитической константы K ячейки последнюю наполняют до метки точно 0,01 н. раствором KCl, устанавливают в термостате температуру $25 \pm 0,1^\circ$, выжидают примерно полчаса, пока содержимое ячейки не примет температуру термостата, и измеряют сопротивление раствора в ячейке.

Значение K вычисляют по известной удельной электропроводности раствора KCl (табл. 1) из соотношения

$$K = r \cdot \kappa$$

где r —измеренное сопротивление раствора KCl, ом;

κ —истинная удельная электропроводность раствора KCl, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 1

Удельная электропроводность растворов KCl

Температура °C	Концентрация раствора, г-эква/л		
	0,1	0,02	0,01
	Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		
0	0,00716	0,001522	0,000776
10	0,00934	0,001996	0,001019
18	0,01120	0,002399	0,001224
25	0,01289	0,002768	0,001412

По схеме, представленной на рис. 10, по мере поглощения CO_2 во время определения измеряют увеличение сопротивления раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в ячейке, включенной в одно из плеч моста, сравнением с известным сопротивлением (магазином сопротивлений), которое включено в другое плечо моста.

При применении прибора ЭКУ измеряют относительное увеличение сопротивления раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в рабочей ячейке по сравнению с постоянным сопротивлением раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в стандартной ячейке, причем обе ячейки включены в качестве плечевых элементов моста.

Ход определения

Установку, собранную, как показано на рис. 7 (стр. 38), проверяют на герметичность. Для этого в конце установки присо-

единяют аспиратор, заполненный доверху водой, кран *I* закрывают, а краны *II*, *III*, *IV* и *V* открывают. Открывают нижний кран аспиратора. При герметичности установки вытекание воды из аспиратора должно через некоторое время прекратиться.

Каталитические трубки *3* и *11* нагревают до 600° и поддерживают эту температуру автоматическим терморегулятором или реостатом.

Подготавливают ячейки для измерения электропроводности. Их тщательно промывают 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой и ополаскивают сначала дистиллированной водой и под конец бидистиллятом. Ячейку *13* наполняют до метки раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при закрытом кране *V* [в капиллярной трубке не должно находиться раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ во избежание загрязнения капилляра осадком BaCO_3 при пропуске газа].

Концентрацию раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ берут различной в зависимости от содержания органических примесей в анализируемом кислороде: при содержании 10—50 мг $\text{C}/\text{м}^3$ применяют 0,005 н. раствор и при содержании 50—100 мг $\text{C}/\text{м}^3$ — 0,01 н. раствор.

Ввиду того, что измеряется относительное изменение электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, можно не устанавливать титр раствора; концентрация раствора может быть приблизительной.

В термостате, в котором помещена ячейка, устанавливают температуру* 25° и поддерживают ее с помощью автоматического терморегулятора с точностью $\pm 0,1^{\circ}$.

Перед началом анализа продувают установку со скоростью 3—5 л/час воздухом или кислородом, предварительно освобожденным от органических примесей сжиганием их в каталитической трубке *3*, в которую газ поступает из баллона через осушительную колонку *2*. Образующуюся при этом двуокись углерода поглощают раствором KOH в поглотительной склянке *7*, поглотительные склянки *8* и *9* с 0,1 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ являются контрольными.

Продувку проводят до тех пор, пока измеряемая периодически электропроводность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в ячейке не будет больше изменяться. Проводят 2—3 параллельных измерения начальной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и берут среднее ее значение. Методика измерения электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в ячейке заключается в следующем.

Включают питающий ток. Подбирают магазином сопротивлений *3* (см. рис.10) сопротивление R так, чтобы при перемещении подвижного контакта K по измерительной проволоке *2* нуль-гальванометр *7* показывал отсутствие тока при положении контакта примерно в пределах 250—350 делений (при общем числе делений измерительной проволоки, равном 1000). Отмечают в этот момент положение контакта по шкале прибора.

* Для этой температуры имеются экспериментальные данные по удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в зависимости от его концентрации, необходимые для расчета содержания органических примесей.

После измерения начальной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ закрывают последовательно краны V, IV и I (краны II и III закрыты) и прекращают подачу газа.

Пробирку 5 охлаждают в сосуде Дьюара 4 с жидким кислородом. Вынимают пробку с трубкой и погружают трубку также в жидкий кислород во избежание ее нагревания. В пробирку вливают 10—20 мл исследуемой пробы жидкого кислорода в зависимости от содержания в нем органических примесей. Рекомендуется количество пробы для анализа брать с таким расчетом, чтобы изменение электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при поглощении CO_2 , образовавшейся в результате сжигания органических примесей, составляло не менее 5% от первоначального значения электропроводности.

Вставляют осторожно пробку в пробирку (краны II и IV должны быть при этом закрыты), одновременно открывая кран III и кран V. Проверяют, плотно ли вставлена пробка, смачивая водой места соприкосновения ее с пробиркой (при этом через слой воды не должны пробулькивать пузырьки газа).

Скорость испарения кислорода регулируют подачей через кран II (при открытом кране I) не содержащего органических примесей воздуха или газообразного кислорода, а также медленным опусканием сосуда Дьюара с жидким кислородом, в который погружена пробирка с пробой жидкого кислорода.

Общую скорость пропускания газа поддерживают равной 2—3 л/час. За скоростью пропускания кислорода следят по реометру, включенному в конце установки.

После испарения всей пробы опускают сосуд Дьюара и для продувки установки продолжают пропускать не содержащий органических примесей воздух или газообразный кислород с той же скоростью. При этом периодически измеряют электропроводность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, которая вначале продолжает изменяться (уменьшается). Продувку продолжают до тех пор, пока электропроводность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ не станет постоянной. Эту конечную электропроводность измеряют (берут среднее значение из нескольких параллельных определений) и анализ заканчивают. При измерении электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ во время анализа и в конце его перемещают контакт K по измерительной проволоке (при ранее подобранном сопротивлении R, стр. 44) до отсутствия тока в диагонали моста и отмечают в этот момент число делений по шкале прибора.

Сначала закрывают кран V, затем все остальные краны и прекращают подачу газа.

При анализе газообразного кислорода пользуются той же установкой, только отключают пробирку 5, вспомогательную каталитическую трубку 3 и колонку 2. Подают анализируемый газообразный кислород в установку через краны I и IV. Для равномерной подачи газа в начале системы ставят маностат 1. Скорость пропускания газа также составляет 2—3 л/час.

Количество подаваемого для анализа газа зависит от содержания в нем органических примесей: при содержании 10—50 мг С/м³ оно составляет 12—15 л, при более высоком содержании — соответственно меньше.

Сначала продувают установку исследуемым газом в течение 1,5—2 часов, устанавливая по реометру требуемую скорость. Пропускают газ примерно в 10-кратном объеме по отношению к свободному объему установки. Затем отмечают время и измеряют начальную электропроводность раствора Ва(ОН)₂. После пропускания определенного объема газа снова отмечают время, измеряют конечную электропроводность раствора и анализ заканчивают.

Примечания. 1. Анализ газообразного кислорода на содержание органических примесей можно проводить непрерывно, измеряя через определенные промежутки времени значения электропроводности и отмечая количество пропущенного газа за данный промежуток времени.

2. При накоплении на стенках ячейки заметного количества осадка ее промывают 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой и окончательно промывают дистиллированной водой и бидистиллятом.

Расчет

Содержание летучих органических примесей в жидком кислороде выражают в миллиграммах углерода в одном литре жидкого кислорода (мг С/л). Для расчета пользуются экспериментальными данными по удельной электропроводности раствора Ва(ОН)₂ в зависимости от его концентрации при температуре 25°, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость удельной электропроводности раствора Ва(ОН)₂ от его концентрации при 25°

Концентрация Ва(ОН) ₂ г-экв/л	Удельная электропроводность, κ	Концентрация Ва(ОН) ₂ г-экв/л	Удельная электропроводность, κ	Концентрация Ва(ОН) ₂ г-экв/л	Удельная электропроводность, κ
0,0005	0,000125	0,005	0,00120	0,070	0,01467
0,001	0,000247	0,020	0,00453	0,100	0,02036
0,002	0,000490	0,050	0,01073	0,200	0,03828

По найденным при анализе значениям начальной и конечной электропроводности раствора Ва(ОН)₂ вычисляют значения начальной и конечной удельной электропроводности κ_1 и κ_2 .

Для этого значение электропроводности раствора Ва(ОН)₂, равное обратной величине измеренного сопротивления раствора $r_{\text{Ва(ОН)}_2}$, умножают на электролитическую константу ячейки K :

$$\kappa = K \frac{1}{r_{\text{Ва(ОН)}_2}}$$

При измерении сопротивления раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по схеме, приведенной на рис. 10:

$$r_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = R \frac{b}{a} \quad (\text{см. стр. 42})$$

Подставляя значение $r_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ в формулу для вычисления удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, получают:

$$\kappa = \frac{K \cdot a}{R \cdot b}$$

где K —электролитическая константа ячейки;

R —известное сопротивление, введенное в цепь при измерении, ом ;

$\frac{a}{b}$ —соотношение частей измерительной проволоки (в делениях шкалы прибора).

Рассчитывают изменение концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, соответствующее найденной разности между значениями начальной и конечной удельной электропроводности.

Для перехода от удельной электропроводности к концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [в случае определения незначительных количеств CO_2 , когда для поглощения применяют 0,005—0,01 н. растворы $\text{Ba}(\text{OH})_2$] можно принять, что изменение концентрации раствора пропорционально изменению удельной электропроводности, т. е. изменение концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равно:

$$\Delta N = M \cdot \Delta \kappa$$

где ΔN —изменение концентрации раствора, г-экв/л ;

M —коэффициент пропорциональности (4,25)*;

$\Delta \kappa$ —изменение удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таким образом, если κ_1 —начальная удельная электропроводность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и κ_2 —конечная удельная электропроводность раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то изменение концентрации раствора $(N_1 - N_2) = \Delta N$, соответствующее изменению удельной электропроводности раствора $(\kappa_1 - \kappa_2) = \Delta \kappa$, может быть вычислено умножением найденного значения $\Delta \kappa$ на 4,25. Затем вычисляют содержание S в жидком кислороде в мг/л (x) по формуле:

$$x = \frac{\Delta N \cdot 6 \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot 1000}{1000 \cdot V} = \frac{6000 \cdot \Delta N \cdot V_1}{V}$$

где ΔN —изменение концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, г-экв/л ;

6—грамм-эквивалент углерода;

V_1 —объем раствора в ячейке, мл ;

V —объем пробы жидкого кислорода, взятый для анализа, мл .

* Коэффициент 4,25 находят графически; для этого вычерчивают кривую, выражающую зависимость удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ от его концентрации в области низких концентраций (см. табл. 2).

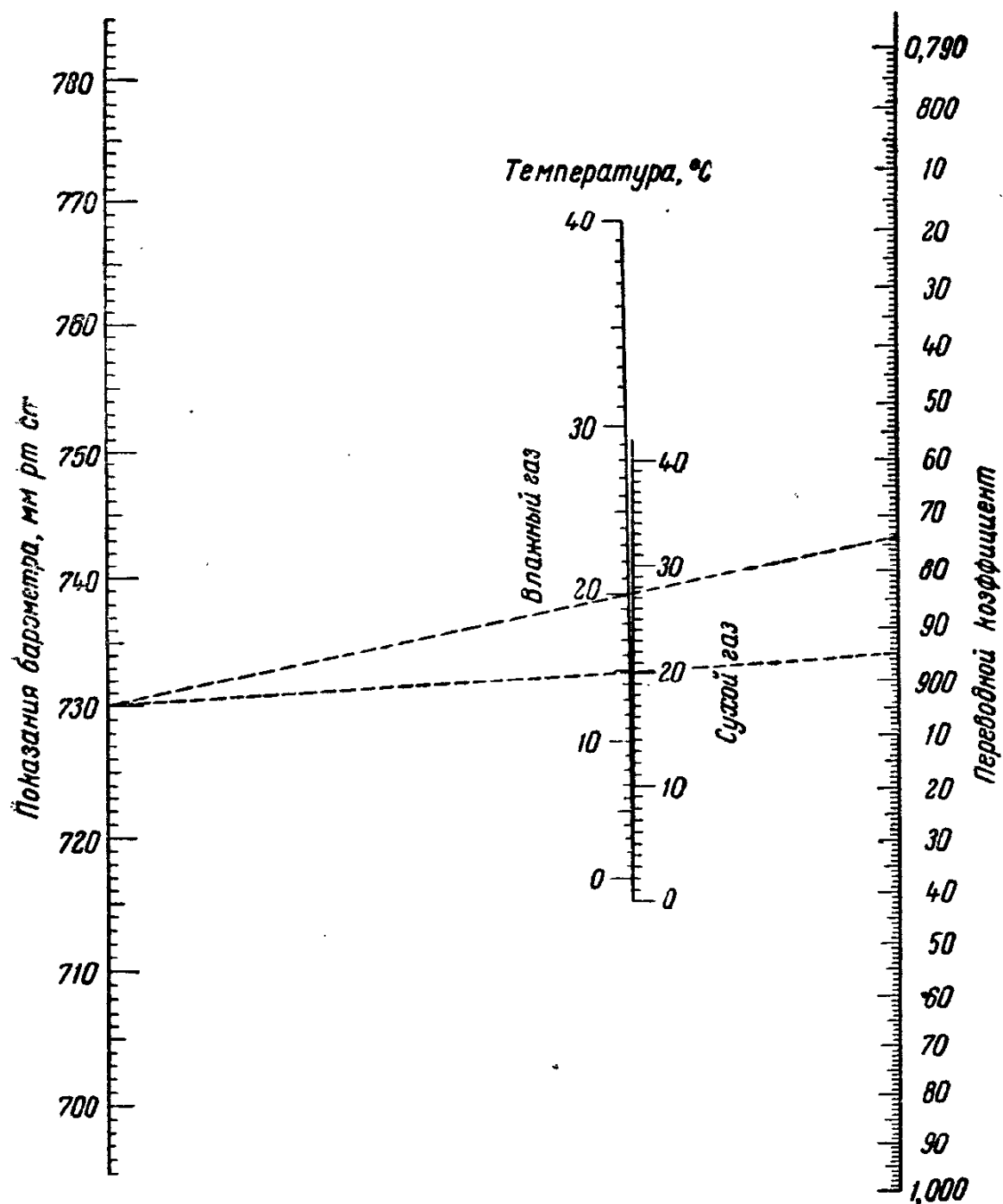


Рис. 11. Номограмма для приведения объемов газов к нормальным условиям. Этой номограммой пользуются следующим образом: при помощи линейки соединяют точки, соответствующие данным давлениям и температурам, и в точке пересечения их со шкалой, находящейся справа, находят искомый переводной коэффициент.

Пример. При высоте барометра 730 мм и температуре 20° получают для влажного газа коэффициент 0,8735. Для сухого газа получают коэффициент 0,8949.

Содержание органических примесей в газообразном кислороде (y), считая на углерод, в мг/нм^3 газообразного кислорода вычисляют по формуле:

$$y = \frac{\Delta N \cdot 6 \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot 1000}{1000 \cdot V_0} = \frac{6000 \cdot \Delta N \cdot V_1}{V_0}$$

где ΔN —изменение концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ за период времени Δt , г-экв/л ;

V_0 —объем газообразного кислорода, пропущенного через ячейку за период времени Δt , приведенный к нормальным условиям, л (фактор для приведения газа к нормальным условиям находят по номограмме, приведенной на рис. 11).

Остальные обозначения те же.

Если при анализе газа будет обнаружено более высокое содержание органических примесей и для поглощения CO_2 будет применен раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ более высокой концентрации, чем 0,01 н., то нельзя пользоваться для перехода от удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ к его концентрации коэффициентом 4,25; в этом случае нужно по данным табл. 2 построить кривую зависимости удельной электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ от концентрации при 25° .

По этой кривой находят значения концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для найденных значений удельной электропроводности раствора и вычисляют изменение концентрации ΔN , соответствующее изменению удельной электропроводности за период времени Δt или за все время анализа. Полученное значение ΔN подставляют в расчетную формулу.

Кондуктометрическое определение с применением прибора ЭКУ

Если измерение относительного изменения электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ проводят с помощью прибора ЭКУ, то пользуются инструкцией, прилагаемой к прибору.

Условия проведения анализа поддерживаются такими же, как при предварительном калибровании прибора по газу, содержащему известные количества CO_2 . При применении прибора ЭКУ концентрация раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, которым наполняют рабочую и стандартную ячейки (23 и 24, см. рис. 7, стр. 38) до метки 200 мл, должна быть такой же, какую применяют при калибровании прибора. В этом случае установка титра раствора необходима. При определении малых концентраций органических примесей ($10\text{--}50 \text{ мг С/м}^3$) для повышения чувствительности прибора следует применять 0,005 н. раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, при более высоких концентрациях (до 100 мг С/м^3)—0,01 н.

Скорость пропускания газа через каталитическую трубку 11 (см. рис. 7) для сжигания органических примесей и через рабочую

ячейку должна составлять 5 л/час. Эту же скорость поддерживают и при продувке установки после испарения пробы жидкого кислорода.

В термостате 25 (см. рис. 7) с водой, в которую погружены обе ячейки—рабочая и стандартная, не требуется автоматическое регулирование температуры воды.

Примечание. Для повышения точности анализа при определении на приборе ЭКУ малых концентраций органических примесей в газообразном кислороде, измерение электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в рабочей ячейке следует проводить через большие промежутки времени, примерно через 1—2 часа.

Вычисление концентраций органических примесей в жидком и газообразном кислороде по данным калибрования прибора

Подробное описание калибрования прибора ЭКУ дано в инструкции, прилагаемой к прибору.

Калибрование прибора следует проводить при тех же концентрациях раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, скорости пропускания газа и температуре, при которых проводят в дальнейшем определения.

Для определения органических примесей в жидком и газообразном кислороде прибор калибруют при концентрациях раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ —0,005 н. и 0,01 н., скорости пропускания газа 5 л/час и температуре, обычной для рабочих условий прибора. Калибрование повторяют 3—4 раза и вычисляют средние значения.

Концентрацию органических примесей в жидком кислороде выражают в миллиграммах углерода на 1 л жидкого кислорода (мг С/л) и в газообразном кислороде—в миллиграммах углерода на 1 м³ газа при нормальных условиях (мг С/нм^3).

В случае анализа жидкого кислорода по данным калибрования составляют таблицу для пересчета условных делений моста на концентрацию органических примесей, вычисляя значения мг С/у. д. (цена одного условного деления моста в миллиграммах углерода), соответствующие показаниям по шкале моста через каждые 10 делений, или строят калибровочную кривую, нанося по оси абсцисс показания шкалы моста через каждые 10 делений, а по оси ординат—соответствующие значения мг С/у. д.

При выполнении расчета взятый для калибрования объем газа в инжекторной пипетке* приводят к нормальным условиям и, если содержание двуокиси углерода в газе не составляет 100%, рассчитывают объем 100%-ной двуокиси углерода (V_1) в миллилитрах по формуле:

$$V_1 = \frac{V \cdot f \cdot a}{100}$$

* Инжекторная пипетка—газовая калибровочная пипетка, с помощью которой вводят в рабочую ячейку определенный объем газа.

где V —емкость инжекторной пипетки, *мл*;
 f —коэффициент для приведения объема газа в пипетке к нормальным условиям (находят по номограмме, см. рис. 11, стр. 48);
 a —содержание CO_2 в газе (находят путем анализа), % объемн.

Число миллиграммов углерода, соответствующее объему двуокиси углерода в инжекторной пипетке (M), вычисляют по формуле:

$$M = \frac{V_1 \cdot 12 \cdot 1000}{22\,360} = \frac{12V_1}{22,36}$$

где V_1 —объем 100%-ной CO_2 в инжекторной пипетке, *мл*;
 12—грамм-атомный вес углерода, г;
 22 360—объем грамм-молекулы CO_2 при нормальных условиях, *мл*.

По средним разностям показаний моста, полученным после введения CO_2 в ячейку (из каждой отдельной пипетки), сведенным в таблицу, вычисляют число миллиграммов углерода, соответствующее одному условному делению моста в данных пределах отсчета (цена условного деления моста в миллиграммах углерода— m , или *мг С/у. д.*) по уравнению:

$$m = \frac{M}{n_1 - n} = \frac{M}{\Delta n}$$

где M —число миллиграммов углерода, соответствующее объему CO_2 в одной инжекторной пипетке;
 $n_1 - n = \Delta n$ —средняя разность показаний моста, полученная после введения CO_2 из одной инжекторной пипетки, в условных делениях моста.

Затем строят вспомогательный график. По оси ординат наносят вычисленные значения *мг С/у. д.* для 1-й, 2-й и т. д. инжекторных пипеток, а по оси абсцисс—соответствующие этим значениям числа условных делений моста.

На основании построенной кривой составляют таблицу значений *мг С/у. д.* через каждые 10 делений шкалы моста, которой пользуются при расчете результатов анализа.

Для этой же цели можно пользоваться калибровочной кривой, построенной по данным таблицы.

В случае анализа газообразного кислорода, который можно осуществлять непрерывно, для расчета содержания органических примесей в *мг С/нм³* пользуются таблицей, составленной по данным калибрования прибора, следующим путем.

Вычисляют число *мг С/нм³* газообразного кислорода, соответствующее одному условному делению моста (в данных пределах отсчета).

Если при введении в ячейку определенного объема CO_2 (из одной инжекторной пипетки) или соответствующего ему коли-

чества C в $мг$ (M) получают среднюю разность показаний моста $n_1 - n = \Delta n$, то одному условному делению моста (в данных пределах отсчета) отвечает количество C в $мг$ (m), равное:

$$m = \frac{M}{n_1 - n} = \frac{M}{\Delta n}$$

Это количество C в миллиграммах будет содержаться в объеме газа V_0 , пропускаемого через ячейку с постоянной скоростью w л/час в течение промежутка времени t мин. или $t/60$ часа, за который сделаны отсчеты показаний моста:

$$V_0 = \frac{w \cdot t}{60}$$

Число миллиграммов $C/нм^3$ газа, соответствующее одному условному делению моста (в данных пределах отсчета), q/y . д. вычисляют по уравнению:

$$q/y. \text{ д.} = \frac{1000m}{V_0} = \frac{1000 \cdot M \cdot 60}{(n_1 - n) \cdot w \cdot t} = \frac{60\,000M}{(n_1 - n) \cdot w \cdot t}$$

Для $w=5$ л/ч и $t=15$ мин. имеем:

$$q/y. \text{ д.} = \frac{60\,000M}{(n_1 - n) \cdot 5 \cdot 15} = \frac{800M}{n_1 - n}$$

Строят вспомогательный график, по оси ординат наносят вычисленные значения q/y . д. для 1-й, 2-й... и т. д. пипеток и по оси абсцисс—соответствующие этим значениям числа условных делений моста (для всей шкалы моста).

По построенной кривой составляют таблицу значений q/y . д. через каждые 10 делений шкалы моста для данного промежутка времени между отсчетами показаний моста.

Если отсчеты проводились не через 15 мин., то для получения значений, соответствующих разным промежуткам времени t , величины q/y . д., найденные при t , равном 15 мин., умножают на коэффициенты K , значения которых приведены ниже:

Время, мин.	5	10	15	20	30	60	120
K	3,0	1,5	1,0	0,75	0,50	0,25	0,125

Таким образом составляют таблицу (для различных значений t и всей шкалы моста через каждые 10 делений) пересчета условных делений моста на концентрацию органических примесей в $мг$ $C/нм^3$ исследуемого газообразного кислорода.

Содержание органических примесей в жидком кислороде (x), считая на углерод, в $мг$ $C/л$ вычисляют по формуле:

$$x = \frac{1000 \cdot \Delta n \cdot m}{v}$$

где Δn —разность между показаниями шкалы в начале и конце измерения, в условных делениях моста;

m —средняя цена условного деления моста в данных пределах отсчета в мг С (находят по калибровочной кривой или по таблице для пересчета условных делений моста на мг С);

v —объем пробы жидкого кислорода, взятой для анализа, мл.

Содержание органических примесей в газообразном кислороде (y), считая на углерод, в мг С/нм³ вычисляют по формуле:

$$y = \Delta n \cdot q / y. \text{ д.}$$

где Δn —разность между показаниями шкалы за период времени Δt , в условных делениях моста;

$q/y. \text{ д.}$ —средняя цена одного условного деления моста в данных пределах отсчета в мг С/нм³ для того же Δt (находят по таблице для пересчета условных делений моста на мг С/нм³).

Титрометрическое определение

Если для определения CO_2 , образующейся после сжигания органических примесей, применяют метод поглощения CO_2 раствором Ba(OH)_2 с последующим определением его избытка титрованием раствором HCl , то в этом случае методика определения остается той же самой, за исключением того, что газ, выходящий из каталитической трубки 11 (см. рис. 7, стр. 38), пропускают через змеевиковые поглотители 18 с титрованным раствором Ba(OH)_2 .

Замечания о размерах поглотителей и о концентрации раствора Ba(OH)_2 , приведенные выше, необходимо учитывать и здесь. В случае если титрование избытка раствора Ba(OH)_2 0,005 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина затруднительно (нечеткий переход), то лучше применять 0,01 н. раствор и увеличить объем анализируемой пробы с таким расчетом, чтобы на связывание двуокиси углерода расходовалось не менее 2—3 мл раствора.

Перед введением в поглотители раствора Ba(OH)_2 вытесняют из них воздух, пропуская газ, не содержащий CO_2 (для этой цели используют тот же газ, который применяют для продувки установки). Не прекращая тока газа, вводят из бюретки 25—30 мл титрованного раствора Ba(OH)_2 и добавляют несколько капель фенолфталеина, а затем через поглотители начинают пропускать анализируемый газ. После окончания пропускания анализируемого газа титруют избыток Ba(OH)_2 0,01 н. раствором HCl до обесцвечивания раствора в поглотителях при перемешивании раствора газом, не содержащим CO_2 . Рекомендуется охлаждать раствор в поглотителях до 0°, так как титрование при комнатной

температуре может привести к ошибке, вызываемой растворимостью BaCO_3 . Чтобы избежать попадания в поглотители воздуха, их монтируют вместе с бюретками, как показано на рис. 7.

Расчет

Содержание летучих органических примесей (x), считая на углерод в мг/нм^3 газообразного кислорода, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,06 \cdot 1000}{V_0} = \frac{60 (a - b) \cdot K}{V_0}$$

где a —объем 0,01 н. раствора HCl , израсходованного на титрование взятого в поглотитель 0,01 н. раствора Ba(OH)_2 в условиях проведения анализа, мл ;

b —объем 0,01 н. раствора HCl , израсходованного на титрование избытка раствора Ba(OH)_2 , мл ;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора HCl к точно 0,01 н.;

0,06—число мг C , соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора Ba(OH)_2 ;

V_0 —объем газа, отобранного для анализа, приведенный к нормальным условиям, л .

Содержание C в мг/л жидкого кислорода (y) вычисляют по формуле:

$$y = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,06 \cdot 1000}{v} = \frac{60 (a - b) \cdot K}{v}$$

где v —объем пробы жидкого кислорода, взятой для анализа, мл .
Остальные обозначения те же.

Примечание. После загрузки катализатора в каталитические трубки 3 и 11 и периодически во время работы проводят «холостое» определение, т. е. пропускают через установку (при включенных каталитических трубках 3 и 11) воздух или кислород в течение того же промежутка времени, что и при проведении анализа. При этом электропроводность раствора Ba(OH)_2 не должна изменяться (допускается изменение электропроводности раствора, не превышающее 0,5% от первоначального ее значения). При обратном титровании раствора Ba(OH)_2 раствором HCl не должно связываться больше чем 0,2—0,3 мл раствора Ba(OH)_2 . Если наблюдается выделение примесей, реагирующих с раствором Ba(OH)_2 , то прокаливают катализатор при 600° , пропуская через каталитические трубки воздух или кислород, очищенный от органических примесей и CO_2 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ОТДУВЧНЫХ ГАЗАХ ИЗ АВТОКЛАВА

Принцип метода. Кислород поглощают аммиачным раствором хлорида одновалентной меди после предварительного удаления из газа окислов азота и паров азотной кислоты. По уменьшению объема газа после поглощения кислорода рассчитывают его содержание.

Реактивы

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Метиловый красный—индикатор.

Хлорид меди (I), аммиачный раствор (см. стр. 33).

Сульфат натрия, раствор (см. стр. 19).

Аппаратура

Для анализа применяется прибор, приведенный на рис. 6. Описание устройства прибора и работы с ним см. стр. 34.

Отбор пробы

Для отбора проб газа применяют аспиратор, состоящий из двух склянок емкостью по 0,5—1 л с нижними тубусами, соединенными между собой резиновой трубкой. Одна склянка открыта, а вторая плотно закрывается пробкой, в которую вставлен трехходовой кран.

В склянки аспиратора наливают 10%-ный раствор едкого натра так, чтобы одна склянка была наполнена доверху, а уровень раствора во второй находился несколько выше нижнего тубуса, и прибавляют индикатор метиловый красный. После этого проверяют аспиратор на герметичность и отбирают в него пробу газа, как указано на стр. 20, следя за тем, чтобы раствор в аспираторе сохранил желтую окраску. Встряхивают аспиратор с отобранной пробой газа в течение 20—30 мин. для полного поглощения окислов азота и затем определяют содержание кислорода в остаточном газе по методике, описанной на стр. 35.

Расчет

Расчет содержания кислорода в отдувочных газах можно проводить по двум формулам. 1) Принимают, что объем газа после поглощения окислов азота и паров азотной кислоты составляет 100%; тогда найденное анализом содержание кислорода является избыточным в газе после окисления и поглощения окислов азота. 2) Вычисляют истинное содержание кислорода, учитывая содержание окислов азота и паров азотной кислоты в газе.

В первом случае содержание кислорода в объемных процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{O}_2 = \frac{(V - V_1) \cdot 100}{V}$$

где V —объем газа, взятого для анализа после поглощения окислов азота, мл;

V_1 —объем газа после поглощения кислорода, мл.

Во втором случае расчет ведут по формуле:

$$\% \text{O}_2 = \frac{(100 - V_1) [100 - (a + b)]}{100}$$

где V_1 —объем газа после поглощения кислорода, мл;
 a —содержание паров HNO_3 в газе, % объемн. (см. стр. 32);
 b —содержание NO_2 в газе, % объемн. (см. стр. 32).

КАЧЕСТВЕННОЕ ОТКРЫТИЕ ПАРОВ ДИХЛОРЕТАНА В ВОЗДУХЕ ПОСЛЕ ПРОДУВКИ АППАРАТУРЫ

Принцип метода. В присутствии окиси меди пары дихлорэтан-а окрашивают пламя газовой горелки в зеленый цвет вследствие образования хлоридов меди.

Ход определения

Микрогорелка, изображенная на рис. 12, изготовлена из кварца или тугоплавкого стекла. По внешней трубке микрогорелки поступает какой-либо горючий газ (светильный газ, азотоводородная смесь или др.), к внутренней трубке подведен исследуемый воздух.

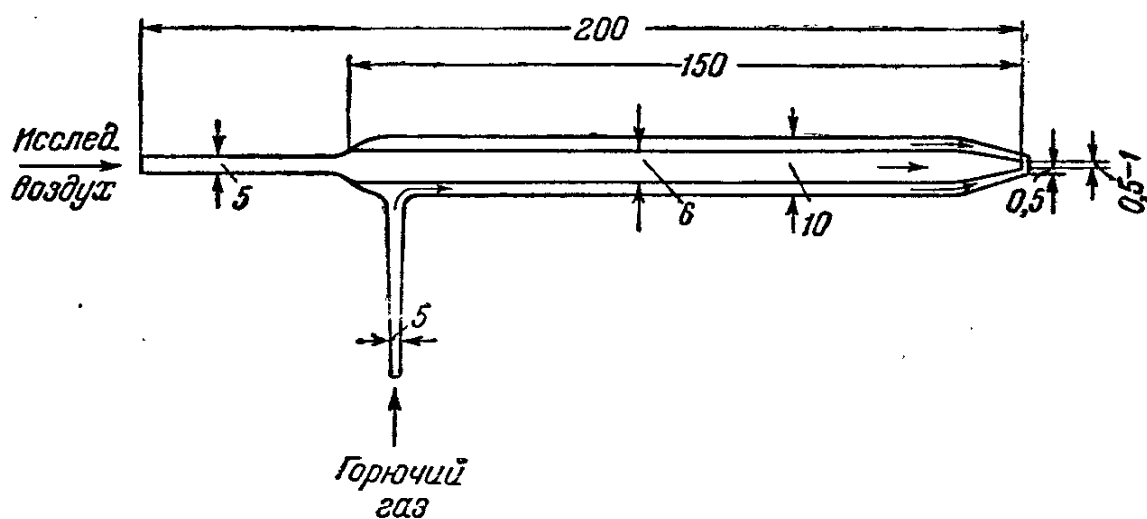


Рис. 12. Микрогорелка для определения дихлорэтана в воздухе.

Соотношение потоков воздуха и газа регулируют так, чтобы пламя не было коптящим.

Перед определением прокаливают медную сетку для образования на ней пленки окислов, а затем вводят эту сетку в среднюю часть пламени микрогорелки.

В случае присутствия в воздухе незначительных примесей дихлорэтана ($60\text{--}100 \text{ мг/м}^3$) пламя окрашивается в зеленый цвет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГОРЮЧИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ И В ГАЗАХ ПОСЛЕ ПРОДУВКИ АППАРАТОВ

Определение на аппарате с пипеткой медленного сжигания

Принцип метода. Горючие газы (углеводороды, окись углерода, водород) при пропускании над раскаленной до $850\text{--}900^\circ$ платиновой проволокой сгорают; при этом образуются двуокись углерода и вода. По уменьшению объема газа рассчитывают содержание горючих примесей, выражаемое условно в объемных процентах водорода.

Аппаратура

Аппарат (рис. 13) состоит из следующих деталей: сдвоенной измерительной бюретки 1, помещенной в кожух с дистиллированной водой, напорной склянки 3 и пипетки медленного сжигания 2. В пипетку вставляют две стеклянных трубки, в концы которых впаяна в виде петли спираль из платиновой проволоки (длина $40\text{--}50\text{ мм}$, диаметр $0,5\text{ мм}$). Верхняя часть пипетки имеет двойные стенки, между которыми пропускается вода для охлаждения. Пипетка защищена металлической сеткой. Проволоку накаливают переменным током напряжением 12 в . Температуру накала регулируют реостатом. Емкость измерительной бюретки 100 мл . Левая часть бюретки (емкостью 80 мл) имеет градуировку $20, 40, 60$ и 80 мл (с точностью $0,05\text{ мл}$). Правая часть бюретки (емкостью 20 мл) градуирована с ценой делений $0,05\text{ мл}$.

Измерительная бюретка соединена трехходовым краном 1 с пипеткой медленного сжигания 2 и трубкой для отбора пробы газа. Все детали аппарата укрепляются на деревянном штативе.

Подготовка аппарата к анализу. Части аппарата соединяют в стык с помощью вакуумных резиновых трубок. Краны обезжиривают растворителем, смазывают пробки кранов ланолином и осторожно притирают их к муфтам так, чтобы не было видно полос.

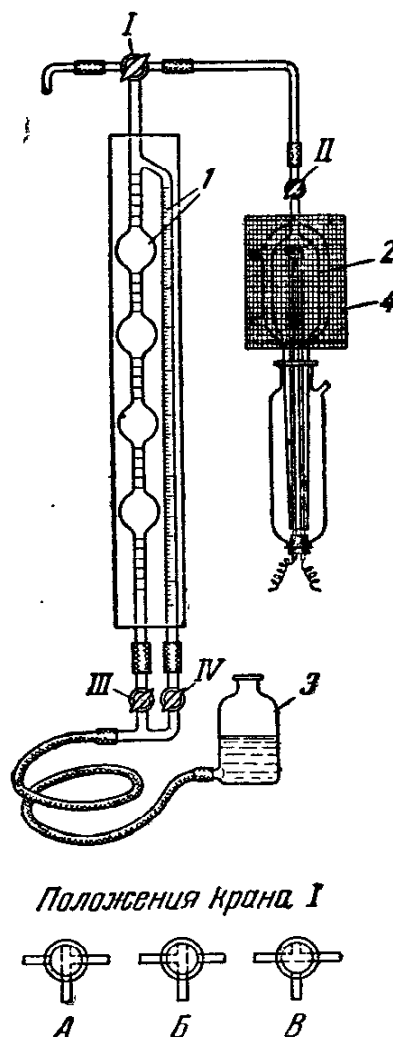


Рис. 13. Аппарат с пипеткой медленного сжигания для определения горючих примесей: 1—бюретка; 2—пипетка медленного сжигания; 3—напорная склянка; 4—металлическая сетка; I—IV—краны.

Измерительную бюретку, пипетку медленного сжигания и трубку для отбора пробы газа заполняют подкисленной дистиллированной водой, подкрашенной метиловым красным. Для заполнения измерительной бюретки открывают краны *III* и *IV*, ставят кран *I* в положение *Б*, поднимают напорную склянку *З* и вытесняют запирающей жидкостью воздух, находящийся в бюретке. После заполнения бюретки кран *I* ставят в положение *В*. Для заполнения пипетки медленного сжигания ставят кран *I* в положение *А* и постепенно опускают напорную склянку при открытом кране *II* до тех пор, пока жидкость в пипетке не поднимется до метки около крана *II*. Кран *II* закрывают, кран *I* ставят в положение *Б*, снова заполняют бюретку жидкостью и ставят кран *I* в положение *А*.

Подготовленный таким образом аппарат проверяют на герметичность, для чего создают в нем попеременно разрежение и давление, в первом случае опуская напорную склянку ниже аппарата, а во втором случае поднимая ее выше аппарата (в этом случае в бюретку предварительно набирают воздух) и оставляя ее в каждом из положений 5—10 мин. Если аппарат герметичен, то уровни жидкости в бюретке и пипетке не изменяются.

В случае негерметичности аппарата проверяют плотность резиновых соединений и кранов; для этого их смачивают мыльной водой и, поднимая напорную склянку, создают давление в аппарате. В местах, где имеются неплотности, появляются пузыри.

Неплотности устраняют, краны смазывают заново, предварительно удалив старую смазку. После этого аппарат снова проверяют на герметичность.

Ход определения

Перед началом анализа заполняют запирающей жидкостью пипетку медленного сжигания, бюретку и трубку для отбора пробы газа. Кран *I* ставят в положение *А*. Присоединяют трубку для отбора пробы газа к аспиратору или к пипетке с анализируемым воздухом или газом (соединительную трубку предварительно продувают анализируемым газом), ставят кран *I* в положение *Б* и, постепенно опуская напорную склянку при открытых кранах аспиратора или пипетки с пробой газа, набирают в бюретку точно 100 мл в случае анализа воздуха и 40 мл в случае анализа другого газа*. Измеряют объем взятого для анализа газа при атмосферном давлении. Для этого напорную склянку устанавливают так, чтобы уровни жидкости в ней и в той части бюретки, где находится анализируемый газ, были на одной высоте. Затем ставят кран *I* в положение *А*.

* Если предполагают повышенное содержание горючих примесей в газе, то берут для анализа меньшее количество газа с таким расчетом, чтобы после разбавления воздухом до 100 мл в пипетке для сжигания не образовывалась взрывчатая смесь.

В случае анализа газа добавляют в бюретку воздух. Для этого отъединяют аспиратор или пипетку с пробой газа и переводят газ, взятый для анализа, в пипетку 2. Затем ставят кран 1 в положение Б и, опуская напорную склянку, набирают в бюретку точно 60 мл воздуха. Перемешивают пробу с воздухом, перекачивая газовую смесь 2—3 раза из бюретки в пипетку и обратно.

Сжигают взятую для анализа пробу воздуха или газа; для этого ее постепенно переводят из бюретки в пипетку медленного сжигания, поднимая напорную склянку. Медленно выводя реостат, постепенно накаливают платиновую проволоку до ярко-красного каления (850—900°).

После того как проволока накалится, перекачивают газ 5—6 раз из пипетки в бюретку и обратно, следя за тем, чтобы места впая платиновой проволоки не погружались в воду. Затем выключают ток, дают платиновой проволоке охладиться, переводят остаточный газ из пипетки в бюретку, доводят жидкость в пипетке до метки и измеряют объем остаточного газа в бюретке при атмосферном давлении.

Производят повторное сжигание и, если объем остаточного газа не изменяется, анализ заканчивают; в случае уменьшения объема сжигание повторяют еще раз.

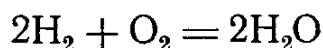
Расчет

Содержание горючих примесей в воздухе (в пересчете на водород) в объемных процентах вычисляют по формуле:

$$\%H_2 = \frac{2}{3} (100 - V)$$

где V —объем остаточного газа после сжигания, мл.

Коэффициент $\frac{2}{3}$ получают из уравнения сгорания водорода:



Из этого уравнения следует, что объем водорода составляет $\frac{2}{3}$ уменьшения объема после сжигания водорода.

Содержание горючих примесей в газе в объемных процентах (в пересчете на водород) вычисляют по формуле:

$$\%H_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{(100 - V) \cdot 100}{40}$$

Обозначения те же, что и выше.

Определение при помощи газоанализатора типа ПГФ-11—54

Назначение прибора. Газоанализатор предназначен для количественного определения концентрации горючих газов и паров в воздухе.

Газоанализатор пригоден для определения в воздухе метана, водорода и паров бензина.

Прибор выпускается с соответствующей градуировочной таблицей, отнесенной к определенной реперной точке накала.

Анализ во взрывоопасных помещениях производить воспрещается.

Комплектность

В комплект газоанализатора типа ПГФ-11—54 входят:

Газоанализатор	1
Плечевые элементы (запасные)	2
Шланг резиновый, диаметр 8/5 мм, длина 2,5 м	1
Фильтр газовый	1
Эксплуатационная инструкция ИМ-137	1
Аттестат на прибор	1
Аттестат на комплект запасных плечевых элементов	1
Ключ торцовый для плечевых элементов	1

Принцип действия. Действие прибора основано на повышении температуры нагреваемой электрическим током платиновой спирали в результате каталитического сжигания на ней определяемого компонента.

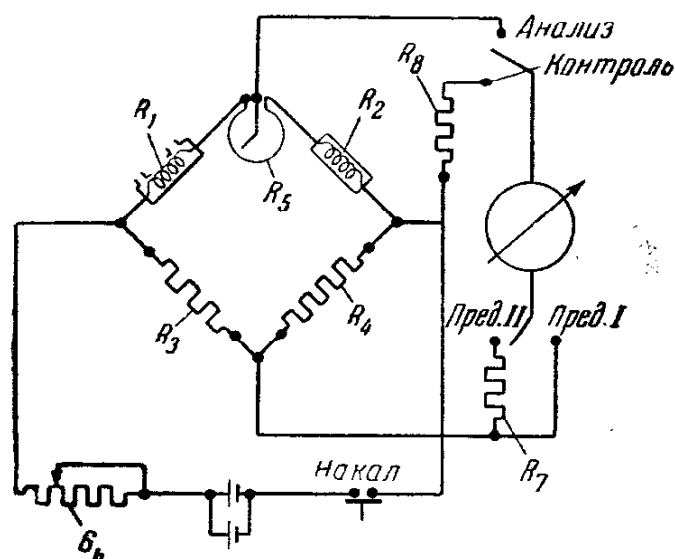


Рис. 14. Принципиальная электрическая схема газоанализатора ПГФ-11-54:

R_1, R_2 —платиновые спирали: измерительная и сравнительная ($0,65 \pm 0,02 \text{ ом}$); R_3, R_4 —постоянные сопротивления (5 ом); R_5 —реохорд для установки прибора на нуль ($0,28 \text{ ом}$); R_6 —реостат установки накала (20 ом); R_7 —добавочное сопротивление к гальванометру (80 ом); R_8 —добавочное сопротивление к гальванометру (1000 ом).

Электрическая схема прибора представляет собой равновесный мост, в котором два плеча составляют платиновые спирали (измерительная и сравнительная), а другие два плеча—постоянные сопротивления (рис. 14).

Анализу подвергается проба газа, отобранная в измерительную камеру газоанализатора при помощи смонтированного в приборе насоса. При сгорании определяемого компонента наблюдается максимальное отклонение стрелки указателя. Время,

в течение которого стрелка указателя находится в крайнем положении, составляет около 1 сек., после чего, в результате уменьшения концентрации определяемого компонента в камере стрелка постепенно возвращается к нулевому положению.

В зависимости от того, какой компонент газовой смеси определяют, устанавливают накал спиралей, соответствующий определенной температуре. Таких фиксированных температурных точек в приборе устанавливается три, со средними температурами спирали 320°, 480° и 640°.

На шкале указателя нанесены три реперные точки для установки силы тока, соответствующей указанным температурам.


Описание прибора. Прибор помещен в металлический пыле-брызгонепроницаемый корпус (габариты 102×200×104 мм), снабженный ремнем для удобства при переноске.

Вес прибора 2,5 кг. Все рабочие части прибора смонтированы на панели, прикрепляемой четырьмя винтами к корпусу. На наружной поверхности панели размещены рукоятки реостатов, кнопка включения накала, указатель, а также рукоятка насоса и трехходовой кран.

На внутренней стороне крышки прибора помещены правила пользования газоанализатором и таблица для пересчета величины отклонения стрелки указателя на концентрацию соответствующего определяемого компонента.

Источником питания электрической схемы являются две параллельно включенные батареи карманного фонаря типа КБС-Х-0,55, вложенные в специальную кассету, находящуюся на внутренней стороне панели прибора.

Включение питания моста производится с помощью кнопочного выключателя, обозначенного индексом «Накал». Если при этом переключатель установлен в положении «Анализ», то указатель (гальванометр) будет включен в измерительную диагональ моста (рис. 14 и 15). Если переключатель установлен в положении «Контроль», то указатель включен через добавочное сопротивление 8 как вольтметр, измеряющий падение напряжения на постоянном сопротивлении 4, что позволяет таким образом устанавливать силу тока в цепи моста.

Для установки прибора на нуль в схеме моста предусмотрен нулевой реостат (реохорд 5), помещенный между активными сопротивлениями—платиновыми спиралями 1 и 2. Рукоятка реохорда выведена на панель и обозначена индексом .

Для расширения диапазона измерения, т. е. для анализа газа при концентрациях более высоких, чем те, которым соответствует максимальное отклонение стрелки указателя, в схеме предусмотрен переключатель, вводящий добавочное сопротивление к указателю, позволяющее снизить его чувствительность в 5 раз. Рукоятка переключателя (тумблера) помещена с левой стороны панели и отмечена индексами «Предел 1» и «Предел 2», обозначающими соответственно высокую и низкую чувствительность указателя.

Указатель имеет равномерную шкалу с максимальным значением в 5 делений. На шкале нанесены 3 реперные точки для

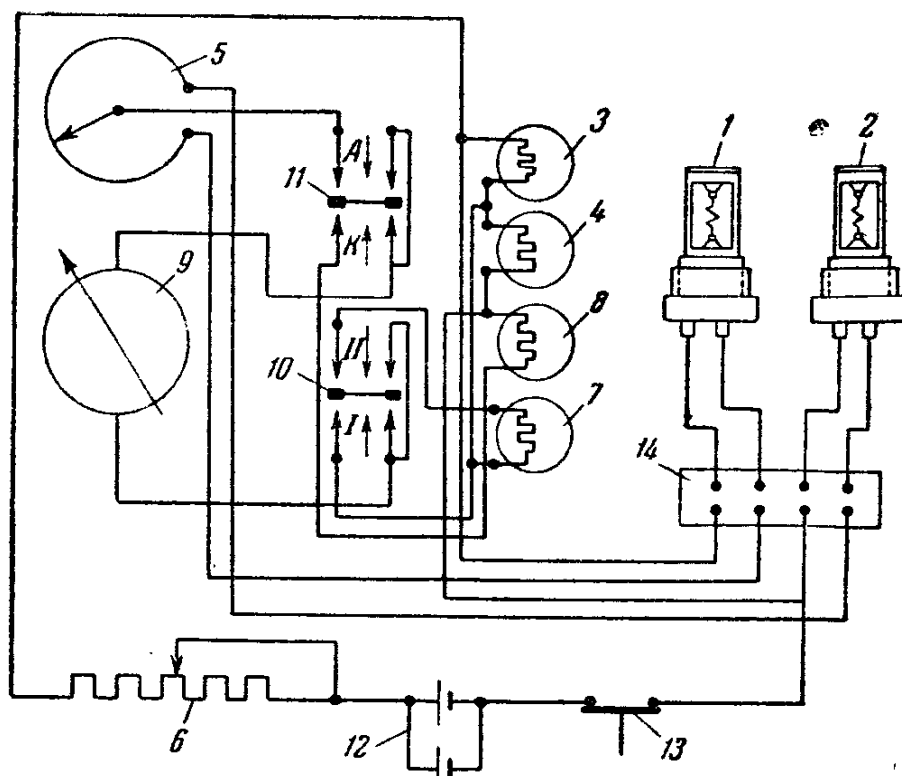


Рис. 15. Монтажная схема газоанализатора ПГФ-11-54:
 1—плечевой элемент измерительной камеры ($R=0,65 \pm 0,02 \text{ ом}$); 2—плечевой элемент сравнительной камеры ($R_2=0,65 \pm 0,02 \text{ ом}$); 3—катушка ($R_3=5 \text{ ом}$); 4—катушка ($R_4=5 \text{ ом}$); 5—реохорд ($R_5=0,28 \text{ ом}$); 6—реостат ($R_6=20 \text{ ом}$); 7—катушка ($R_7=80 \text{ ом}$); 8—катушка ($R_8=1000 \text{ ом}$); 9—указатель; 10, 11—тумблеры; 12—сухая батарея; 13—кнопочный выключатель; 14—клеммная панель.

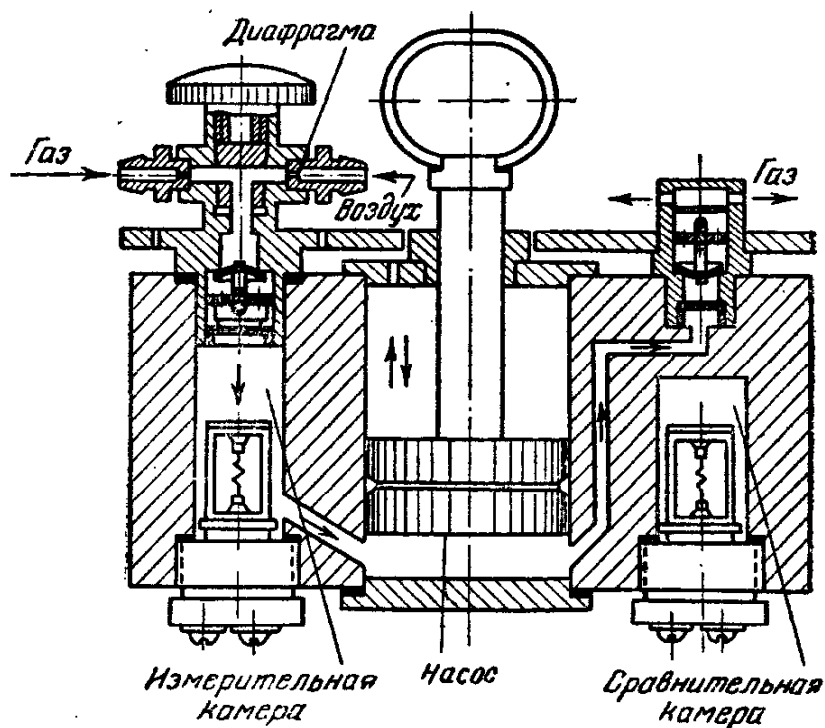


Рис. 16. Газовая схема газоанализатора ПГФ-11-54.

установки тока накала, обозначенные красными треугольниками с индексами I, II и III.

Газ всасывается в прибор поршневым насосом (рис. 16). Насос смонтирован в общем блоке с камерами газоанализатора. Рукоятка насоса выведена на верхнюю панель. Трехходовой кран, через который газ засасывается в камеру, имеет два штуцера для присоединения газоотборной линии и линии чистого воздуха. В обоих отверстиях втулки крана установлены калиброванные диафрагмы с определенным отношением проходных сечений. Кран имеет три рабочих положения. В одном положении он позволяет сообщать камеру газоанализатора с газоотборной линией, в другом—с окружающей атмосферой. При отборе газа резиновым шлангом, не снимая шланга можно проверять нулевую точку по воздуху поворотом крана. В третьем положении кран сообщает камеру газоанализатора одновременно с анализируемым газом и воздухом, которые засасываются в прибор в соотношении 1 : 1. Значение полученного при этом коэффициента разбавления (равного 1 : 2) указано на панели прибора.

Следует иметь в виду, что заданное разбавление достигается только при отборе газа под атмосферным давлением. С увеличением сопротивления фильтра и газоотборной коммуникации также может измениться коэффициент разбавления. Таким образом, с помощью крана можно анализировать газовые смеси с содержанием горючих газов, в 2 раза превышающим максимальное значение шкалы, следовательно, лежащим выше нижнего предела взрывчатости смеси. Положения ходов в пробке крана показаны штрихами, нанесенными на его рукоятке. Приборы выпускаются с градуировкой для метана, водорода и бензина:

Шкала для метана	0,3—4,9% объемн.
„ „ водорода	0,1—3,8% объемн.
„ „ бензина	2,5—80 мг/л

Основная погрешность прибора, выраженная в абсолютных значениях (в объемных процентах), составляет:

Определяемый компонент	Метан			Водород		Бензин	
Реперная точка	III	III	II	I	I	II	II
Предел	1	2	2	1	2	1	2
Допустимая погрешность, % . . .	±0,15	±0,5	±0,5	±0,1	±0,5	±0,1	±0,5

Правила пользования прибором

Запрещается проводить анализ во взрывоопасных помещениях.

Во взрывоопасных помещениях разрешается только отбирать пробу газа. Анализ газа и настройка прибора должны проводиться в невзрывоопасных помещениях.

1. По соответствующей реперной точке устанавливают требуемый ток накала. Для этого рукоятку переключателя ставят в положение «Контроль».

Напряжение устанавливают путем вращения рукоятки реостата, имеющей надпись «Установка напряжения», до тех пор, пока стрелка указателя не достигнет нужной реперной точки. Переключатель диапазонов должен находиться при этом в положении I.

2. Устанавливают равновесие мостовой схемы. Для этого в прибор засасывают чистый воздух, не содержащий горючих газов, и рукоятку переключателя ставят в положение «Анализ», затем нажимают кнопку накала и вращением рукоятки нулевого реостата (реохорда) устанавливают стрелку на нуль. Переключатель диапазонов, так же как при установке тока накала, продолжает оставаться в положении I.

При установке нуля допускается мгновенный бросок стрелки указателя влево или вправо на расстояние до 3 мм; стрелка должна быстро возвратиться на нулевую точку шкалы.

3. Устанавливают кран в положение входа газа и воздуха, а рукоятку переключателя—в положение «Предел 2», засасывают в прибор пробу из загазованных мест и нажимают кнопку «Накал»; отсчитывают максимальное отклонение стрелки.

4. Если концентрация определяемого компонента в газовой смеси небольшая, кран устанавливают в положение «Вход газа» и анализируют пробу без разбавления воздухом. Для этого сначала рукоятку переключателя ставят в положение «Предел 2», а затем—в положение «Предел 1».

Концентрацию определяемого компонента в газовой смеси находят по таблице, помещенной на внутренней стороне крышки прибора.

Примечание. Если при установке накала стрелка индикатора (указателя) не устанавливается на реперную точку, даже при полностью выведенном реостате, то батареи, питающие прибор, подлежат замене. Для смены батарей снимают панель прибора, снимают кассету, старые батареи вынимают и устанавливают две новые. Кассету с батареями плотно привинчивают к стойкам двумя контактными винтами.

Дополнительные указания

1. Реперные точки для определения каждого горючего газа указаны в градуировочных таблицах.

2. Метан определяют при реперной точке III. Однако при концентрациях метана, превышающих 2,7%, в целях увеличения срока службы спирали определение проводится при более слабом накале (при реперной точке II).

3. Водород определяют при реперной точке I.

4. Раздельное определение CH_4 и H_2 при их совместном присутствии в воздухе проводят двумя последовательными анализа-

ми пробы газа при реперных точках I и III. Содержание H_2 определяют непосредственно по отклонению стрелки при реперной точке I. Для определения содержания CH_4 из отсчета, наблюдаемого при реперной точке III, вычитают число делений, соответствующее отклонению при определении концентрации водорода при реперной точке I.

5. Бензин определяют при реперной точке II. Анализ проводят через 5 мин. после отбора насосом пробы из загазованных мест.

6. Показания прибора при определении водорода и метана не должны зависеть от колебания окружающей температуры в пределах от -20° до $+35^\circ$. При анализе на содержание паров бензина в воздухе разность температур при отборе пробы и проведении анализа не должна превышать 10° .

7. При анализе метана, водорода, а также их смеси в присутствии тяжелых углеводородов или бензина газ просасывают через фильтр с активированным углем для очистки от примеси углеводородов или бензина. При этом газ должен засасываться в прибор медленно и вытягивание штока насоса должно продолжаться не менее 15 сек.

Предохранение спиралей от перегорания

При условии эксплуатации прибора в соответствии с настоящей инструкцией на одной паре плечевых элементов может быть выполнено не менее 2000 анализов.

Причиной порчи плечевых элементов может быть перегрев платиновых спиралей. Следовательно, наибольшая вероятность перегорания возникает при самом высоком накале (реперная точка III) и высоких концентрациях горючих газов. Рекомендуемая в настоящей инструкции последовательность проведения анализов предотвращает возможность перегорания спиралей в случаях высоких концентраций горючих газов.

Перегорание спиралей возможно также вследствие значительного превышения силы тока накала; поэтому реостат установки накала следует либо держать в нужной реперной точке, либо полностью вводить.

Признаки порчи плечевых элементов

При порче плечевого элемента в рабочей камере (при включении прибора для анализа) стрелка резко отклоняется вправо и не устанавливается на нуль нулевым реостатом. При порче сравнительного плечевого элемента стрелка отклоняется влево.

В обоих случаях оба плечевых элемента подлежат замене (из запасного комплекта).

Смена плечевых элементов

Для смены плечевых элементов снимают монтажную панель и отъединяют проводники от зажимов на контактных пробках. С помощью специального торцового ключа отвинчивают контактные пробки и из них вывертывают плечевые элементы.

При установке новых плечевых элементов в измерительную камеру газоанализатора следует ставить плечевой элемент, помеченный крестом, и обратить внимание на уплотнение пробок плечевых элементов посредством уплотнительных прокладок.

Очистка газа

При отборе воздуха или газа, в котором могут быть взвешенные частицы (пыль, масло, капельная влага), к штуцеру газоанализатора присоединяют приложенный к прибору газовый фильтр, заполненный стеклянной ватой. Необходимо иметь в виду, что попадание капельной влаги в рабочую камеру может вызвать уменьшение показаний прибора. В этом случае рабочая камера должна быть просушена и рабочая спираль должна быть включена при накале, соответствующем реперной точке *III*, в течение 10—15 мин. для восстановления активности. При попадании в рабочую камеру щелочного тумана может произойти необратимое отравление рабочей спирали.

Для очистки анализируемого газа от щелочного тумана (например, при определении содержания водорода в кислороде, получаемом путем электролиза) газовый фильтр следует заполнить хлопчатобумажной ватой. Небольшие примеси в горючем газе сероводорода или сероорганических соединений не препятствуют работе прибора.

Проверка герметичности прибора и работы насоса

Проверку герметичности прибора производят, закрывая всасывающий штуцер пальцем и поднимая шток насоса. При этом, вследствие образования разрежения, палец присасывается к отверстию штуцера; вытягивание штока насоса требует большого усилия, и полностью шток не вытягивается. Если шток ходит свободно, значит герметичности нет и показания прибора будут понижены.

Отсутствие герметичности в системе может быть следствием неплотности в пробке рабочей камеры. Нужно проверить состояние прокладки и степень затяжки пробки. Если этим путем устранить неплотность не удастся, прибор должен быть направлен для ремонта в мастерские контрольно-измерительных приборов.

Смена батарей

При смене батарей следует обратить внимание на расположение отогнутых контактных пластин по оси симметрии боковых стенок. Не допускаются к зарядке батареи с просроченной датой

годности, с внешними признаками потери емкости (подтеки электролита) и с э. д. с. ниже 4,2 в.

При длительном хранении прибора (без применения) батареи должны быть вынуты из кассеты.

Способ укладки батарей в кассете показан на рис. 17.

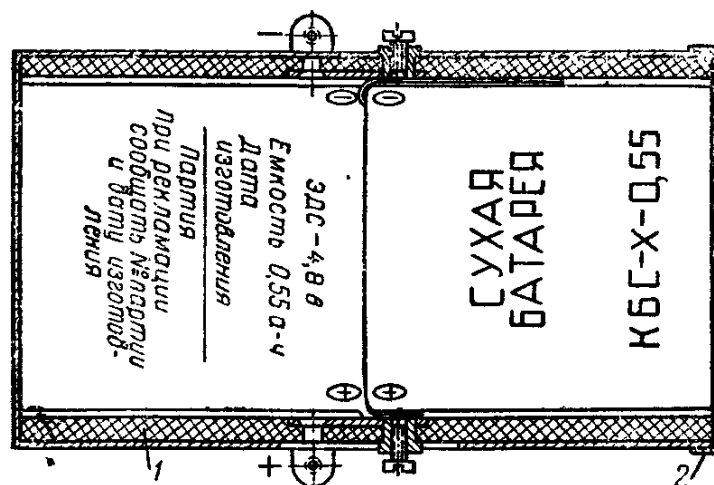


Рис. 17. Укладка сухих батарей в кассете газоанализатора ПГФ-11—54:
1—кассета; 2—крышка.

Применение прибора как течеискателя горючих газов из производственной аппаратуры и трубопроводов

С помощью газоанализатора ПГФ-11—54 можно обнаруживать утечки из производственной аппаратуры и трубопроводов, содержащих водород и другие горючие газы, находящиеся под избыточным давлением.

Такое определение особенно необходимо в тех случаях, когда аппаратура нагрета до высокой температуры или имеет тепловою изоляцию, т. е. когда проверка мыльной пеной невозможна.

Для обнаружения неплотностей газоанализатор готовят в соответствии с настоящей инструкцией. Делают предварительный анализ воздуха вблизи аппаратуры для обнаружения значительных утечек: в прибор набирают пробу воздуха и, выйдя из помещения, производят ее анализ. Наибольшая концентрация газа в этих случаях будет обнаружена в газовых мешках (для водорода и метана вверху), а также по пути потока тепловой конвекции.

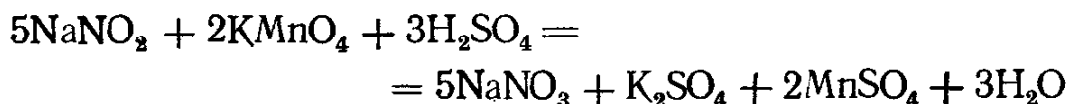
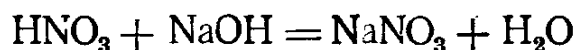
Следует произвести несколько анализов воздуха в помещении и удостовериться в отсутствии в нем опасных концентраций горючих газов. Тогда только шланг, соединенный с прибором, подносят к местам ожидаемых утечек в аппарате. Число прокачиваний насоса при каждом отборе пробы должно приблизительно в 2—3 раза превышать емкость резинового шланга: рабочий объем насоса следует считать равным 15 мл.

Окончательный анализ проб, отобранных в местах утечки газа, производят только после выхода из помещения.

АНАЛИЗ НИТРООЛЕУМА, ЖИДКИХ ОКИСЛОВ АЗОТА, СЫРОЙ СМЕСИ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА, АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ВОДЫ В НИТРООЛЕУМЕ

Принцип метода. При взаимодействии азотной кислоты и окислов азота с раствором щелочи образуются нитрат и нитрит натрия. По расходу щелочи определяют общую кислотность. Содержание нитрита определяют титрованием раствором перманганата калия. Реакции протекают по уравнениям:



Реактивы

Едкий натр, 0,5 н. раствор.

Серная кислота, 0,1 н. и 25%-ный растворы.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).

Крахмал—индикатор.

Ход определения

Пробу нитроолеума или сырой автоклавной кислоты отбирают в сухую склянку емкостью 50—100 мл с притертой пробкой. Во избежание потерь окислов азота навеску исследуемой пробы берут в предварительно взвешенную на аналитических весах ампулу (рис. 18) следующим образом: погружают согнутый конец ампулы в склянку с анализируемой пробой, а ампулу слегка погружают в жидкий азот или жидкий воздух (полностью погружать ампулу не следует, так как при замерзании отбираемой пробы может забиться капиллярный конец ампулы). Вследствие образующегося при охлаждении в ампуле разрежения в нее засасывается анализируемая кислота. После того как в ампулу наберется около 1 г пробы, извлекают конец ампулы, осторожно вытирают его фильтровальной бумагой и запаивают на пламени горелки, не прекращая охлаждения шарика ампулы.

Заполнять и запаивать ампулы следует в вытяжном шкафу; при этом надевают защитные очки. Дверца вытяжного шкафа должна быть опущена ниже уровня глаз работника, отбирающего пробу.

После того как ампула примет комнатную температуру осторожно обтирают ее фильтровальной бумагой и взвешивают. Рекомендуются взвешивать ампулу в бюксе, а не непосредственно на чашке весов.

В склянку емкостью 400—500 мл наливают из бюретки 0,5 н. раствор NaOH из расчета 40 мл на 1 г навески, добавляют дистиллированной воды до половины объема склянки и опускают ампулу в склянку. Плотнo закрывают склянку резиновой или притертой пробкой, сильным встряхиванием склянки разбивают ампулу и продолжают встряхивание без перерыва до исчезновения бурых паров и тумана. Затем вынимают пробку, ополаскивают ее дистиллированной водой и измельчают палочкой неразбившиеся кусочки капиллярного конца ампулы для извлечения из них остатков нитроолеума или сырой автоклавной кислоты.

Переводят количественно содержимое склянки в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения общей кислотности отбирают в коническую колбу 100 мл приготовленного раствора и титруют 0,1 н. раствором H_2SO_4 в присутствии смешанного индикатора или метилового красного до изменения окраски индикатора.

Для определения содержания нитрита натрия в коническую колбу с притертой пробкой наливают из бюретки 0,1 н. раствор $KMnO_4$ из расчета 20 мл на 1 г навески, прибавляют 10—15 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 , 100 мл раствора из мерной колбы и оставляют стоять в темном месте в течение 15 мин., изредка перемешивая. Затем прибавляют 30 мл 10%-ного раствора KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Сначала титруют до слабо-желтого окрашивания, затем прибавляют крахмал и титруют до исчезновения синего окрашивания раствора.

Расчет

Общую кислотность (x), в пересчете на HNO_3 , содержание окислов азота, в пересчете на N_2O_4 (y), и содержание HNO_3 (z)

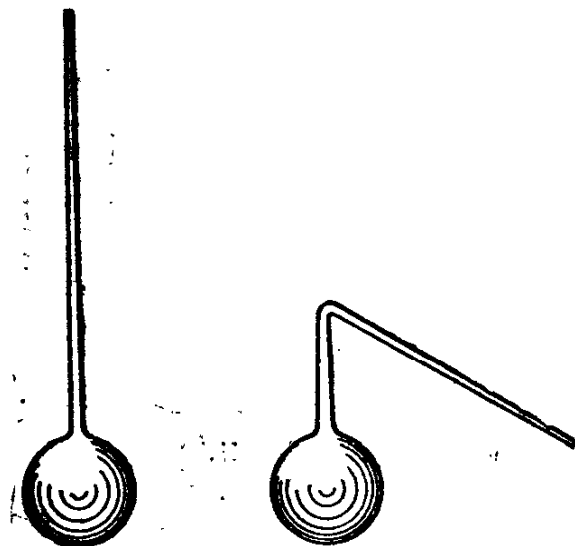


Рис. 18. Стекланные ампулы.

в весовых процентах вычисляют по формулам:

$$x = \frac{\left(a \cdot K_1 - \frac{b \cdot K_2 \cdot 500}{100 \cdot 5}\right) \cdot 0,0315 \cdot 100}{g} = \frac{3,15 (a \cdot K_1 - b \cdot K_2)}{g}$$

$$y = \frac{(c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 0,0046 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot g} = \frac{2,3 (c \cdot K_3 - d \cdot K_4)}{g}$$

$$z = \frac{\left[\left(a \cdot K_1 - \frac{b \cdot K_2 \cdot 500}{5 \cdot 100}\right) - \frac{(c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 500}{5 \cdot 100}\right] \cdot 0,0315 \cdot 100}{g} =$$

$$= \frac{3,15 [(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) - (c \cdot K_3 - d \cdot K_4)]}{g}$$

или

$$z = x - 1,37y$$

где a —объем 0,5 н. раствора NaOH, взятого для анализа, мл;
 b —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование, мл;

c —объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, взятого для окисления, мл;
 d —объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, мл;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,5 н.;

K_2, K_3 , и K_4 —поправочные коэффициенты для приведения концентрации растворов H_2SO_4 , $KMnO_4$ и $Na_2S_2O_3$ соответственно к точно 0,1 н.;

0,0315—количество HNO_3 , соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г;

0,0046—количество N_2O_4 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г;

1,37—коэффициент пересчета N_2O_4 на HNO_3 ;

g —навеска анализируемой пробы, г;

Содержание воды (A) в весовых процентах вычисляют по разности:

$$A = 100 - (z + y)$$

Примечание. Для того чтобы рассчитать концентрацию HNO_3 (B) в пересчете на кислоту, не содержащую окислов азота, пользуются формулой:

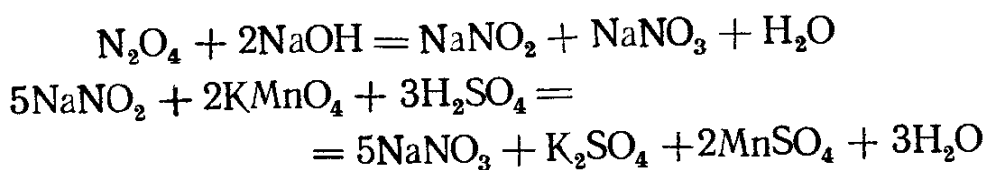
$$B = \frac{z \cdot 100}{100 - y}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В НИТРООЛЕУМЕ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

Метод применяется в цеховом контроле для быстрого приближенного определения окислов азота в нитроолеуме.

Принцип метода. Пробу нитроолеума нейтрализуют раствором NaOH. При этом образуются нитрат и нитрит натрия. По коли-

честву нитрита натрия, которое определяют перманганатометрическим методом, вычисляют содержание окислов азота в нитроолеуме:



Реактивы

Едкий натр, 30%-ный раствор.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 25%-ный раствор.

Ход определения

Пробу нитроолеума наливают в цилиндр емкостью 250 мл и измеряют ареометром с ценой деления шкалы 0,001 ее удельный вес. Затем нитроолеум засасывают при помощи груши в пипетку емкостью 5 мл. Опускают конец пипетки на дно мерной колбы емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 10 мл 30%-ного раствора NaOH и 150—200 мл дистиллированной воды, и осторожно выпускают 2 мл нитроолеума. Вынимают пипетку, закрывают колбу пробкой, встряхивают содержимое колбы до исчезновения тумана, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

В коническую колбу наливают из бюретки 10 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , прибавляют 15 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 , 50 мл дистиллированной воды и нагревают до 45—50° (при перемешивании). В бюретку наливают анализируемый раствор из мерной колбы и титруют приготовленный раствор перманганата калия при непрерывном перемешивании до исчезновения розовой окраски.

Расчет

Содержание N_2O_4 в нитроолеуме в весовых процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{N}_2\text{O}_4 = \frac{10 \cdot K \cdot 0,0046 \cdot 250 \cdot 100}{a \cdot 2 \cdot d}$$

где 10—объем раствора KMnO_4 , взятого для окисления, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

0,0046—количество N_2O_4 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , г;

a —объем анализируемого раствора, пошедшего на титрование, мл;

d —удельный вес нитроолеума, г/см³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА, АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ВОДЫ В СЫРОЙ СМЕСИ

Принцип метода. Расслаивающуюся сырую смесь перемешивают до получения однородной жидкости и определяют в ней содержание окислов азота, азотной кислоты и воды по методам, описанным на стр. 68.

Реактивы

Едкий натр, 0,5 н. раствор.
Серная кислота, 0,1 н. и 25%-ный растворы.
Перманганат калия, 0,1 н. раствор.
Иодид калия, 10%-ный раствор.
Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.
Метиловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).
Крахмал—индикатор.

Аппаратура

Для перемешивания пробы сырой смеси применяют вибрационную или механическую мешалку*.

Вибрационная мешалка представляет собой цилиндрический стакан (изготовленный из стали ЭЯ1Т) емкостью около 200 мл, внутри которого помещена стальная (из стали ЭЖ17) пружина. Последняя жестко закреплена одним концом в опоре, свободный конец пружины в виде изогнутой лопасти расположен на расстоянии около 1 мм от дна сосуда. Сосуд снабжен пришлифованной крышкой, внутри которой имеется небольшое отверстие, закрываемое пришлифованной пробкой. Оно служит для ввода капиллярного конца ампулы при отборе пробы во время перемешивания смеси.

При работе устанавливают мешалку в гнездо катушки соленоида и включают катушку соленоида в сеть переменного тока напряжением 220 в. При этом пружина начинает вибрировать с частотой 100 периодов в секунду.

Форма и размеры пружины должны быть подобраны так, чтобы число собственных колебаний пружины составляло также 100 в секунду. Вследствие вибрирования пружины смесь интенсивно перемешивается, и уже через несколько минут она становится однородной.

Отбор пробы

Пробу исследуемой сырой смеси из бака мешалки отбирают во время перемешивания сырой смеси через 20—30 мин. после начала перемешивания.

* Чертежи мешалок приведены в приложении III.

Перед отбором пробы промывают пробоотборную линию, выпуская часть сырой смеси в дренажную линию, и, не закрывая вентиль, отбирают пробу в сухой охлажденный стакан вибрационной мешалки, укрепленный в специальном держателе. Закрывают стакан крышкой и переносят его в цеховую лабораторию.

При отборе пробы надевают резиновые перчатки, очки и специальную спецодежду. В случае повышенной концентрации газа в помещении надевают противогаз.

Устанавливают вибрационную мешалку с отобранной пробой в гнездо катушки соленоида и включают ток*. Через 15 мин. отбирают пробы перемешиваемой смеси в заранее взвешенные на аналитических весах стеклянные ампулы с капиллярными концами, загнутыми под прямым углом. В стакан для охлаждения ампулы наливают жидкий азот, открывают пробку в крышке мешалки, опускают конец ампулы через отверстие в крышке в жидкость (не прекращая перемешивания), а затем охлаждают ампулу жидким азотом, погружая в него только нижнюю часть ампулы (во избежание замерзания пробы в капиллярной трубке).

После наполнения вытирают конец капилляра фильтровальной бумагой и запаивают его на небольшом пламени горелки, не прекращая охлаждения шарика ампулы.

Заполнять и запаивать ампулы следует в вытяжном шкафу; при этом надевают защитные очки. Дверца вытяжного шкафа должна быть опущена ниже уровня глаз работника, отбирающего пробу.

Запаянные ампулы, до тех пор пока они не приняли комнатной температуры, помещают в вытяжной шкаф, так как возможны случаи их разрыва (если ампулы тонкостенные). Рекомендуются проверять прочность пустых ампул перед взвешиванием: они не должны легко раздавливаться при сдавливании их пальцами.

После того как ампула примет комнатную температуру, ее, если нужно, осторожно вытирают фильтровальной бумагой (рукой держат за оттянутый конец) и взвешивают на аналитических весах в открытом стаканчике.

Ход определения

В толстостенную склянку емкостью 500 мл наливают из бюретки 0,5 н. раствор NaOH (из расчета 60 мл на 1 г навески) и добавляют дистиллированную воду приблизительно до половины склянки. Помещают ампулу в склянку, плотно закрывают склянку резиновой пробкой и сильно встряхивают. Ампула при этом разбивается. Склянку продолжают (без перерыва) сильно встряхивать до полного поглощения окислов азота (до исчезновения бурых паров и тумана). Затем вынимают пробку, ополаскивают ее дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к основному

* Механическая мешалка приводится в действие электрическим мотором типа применяемых для швейных машин (МШ).

раствору, и измельчают стеклянной палочкой неразбившиеся кусочки капиллярного конца ампулы для извлечения из него остатка окислов азота и кислоты.

Содержимое склянки переводят количественно в мерную колбу емкостью 500 мл.

Для определения общей кислотности переносят в коническую колбу 100 мл приготовленного раствора и оттитровывают избыток щелочи 0,1 н. раствором H_2SO_4 в присутствии метилового красного или смешанного индикатора.

Для определения содержания нитрита натрия в коническую колбу с притертой пробкой наливают из бюретки избыток 0,1 н. раствора KMnO_4 (из расчета 40 мл на 1 г навески при указанном разбавлении), прибавляют 15 мл 25 %-ного раствора H_2SO_4 и 50 мл приготовленного раствора из мерной колбы. Закрывают колбу пробкой и оставляют стоять в темном месте в течение 15 мин. Затем прибавляют 30 мл 10 %-ного раствора иодида калия, перемешивают и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала, который добавляют в конце титрования.

По результатам анализа рассчитывают содержание в сырой смеси N_2O_4 , HNO_3 и H_2O .

Расчет

Содержание HNO_3 в сырой смеси (x) в весовых процентах вычисляют по одной из приведенных ниже формул:

$$x = \frac{\left[\left(a \cdot K_1 - \frac{b \cdot K_2 \cdot 500}{5 \cdot 100} \right) - \frac{(c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 500}{5 \cdot 50} \right] \cdot 0,0315 \cdot 100}{g} =$$

$$= \frac{3,15[(a \cdot K_1 - b \cdot K_2) - 2(c \cdot K_3 - d \cdot K_4)]}{g}$$

или

$$x = \frac{\left(a \cdot K_1 - \frac{b \cdot K_2 \cdot 500}{5 \cdot 100} \right) \cdot 0,0315 \cdot 100}{g} - 1,37 \cdot y =$$

$$= \frac{3,15(a \cdot K_1 - d \cdot K_2)}{g} - 1,37 \cdot y$$

Содержание N_2O_4 в сырой смеси (y) в весовых процентах вычисляют по формуле:

$$y = \frac{(c \cdot K_3 - d \cdot K_4) \cdot 0,0046 \cdot 500 \cdot 100}{g \cdot 50} = \frac{4,6(c \cdot K_3 - d \cdot K_4)}{g}$$

Содержание H_2O в сырой смеси (z) в весовых процентах вычисляют по разности:

$$z = 100(x + y)$$

где a —объем 0,5 н. раствора NaOH, взятого для анализа, *мл*;
 K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,5 н.;
 b —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование, *мл*;
 K_2 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора H_2SO_4 к точно 0,1 н.;
 c —объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, взятого для анализа, *мл*;
 K_3 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $KMnO_4$ к точно 0,1 н.;
 d —объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, *мл*;
 K_4 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $Na_2S_2O_3$ к точно 0,1 н.;
0,0315—количество HNO_3 , соответствующее 1 *мл* 0,5 н. раствора NaOH, г;
0,0046—количество N_2O_4 , соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г.

АНАЛИЗ СЫРОЙ СМЕСИ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

Принцип метода. Сырую смесь расслаивают, измеряют объем каждого слоя, удельный вес и температуру слоя кислоты. Состав сырой смеси рассчитывают по специальным таблицам.

Ход определения

Отбирают, как указано на стр. 72, 400—500 *мл* исследуемой сырой смеси в толстостенную сухую охлажденную склянку из термостойкого стекла с притертой пробкой. Отобранную пробу, во избежание нагрева ее, помещают в алюминиевый ящик, изолированный внутри асбестом, ящик закрывают крышкой (со слоем изоляции) и переносят в лабораторию. Осторожно переливают всю пробу через стеклянную воронку в градуированную делительную воронку емкостью 500 *мл* с оттянутым концом. Переливание проводят в вытяжном шкафу, *опустив дверцу шкафа так, чтобы она находилась ниже уровня глаз работника, наливающего пробу.* Отмечают общий объем пробы и через несколько минут, когда смесь расслоится, отделяют слой кислоты, выпуская его через кран воронки в мерный цилиндр. Граница слоев хорошо заметна в оттянутом конце делительной воронки. Рекомендуется проводить разделение слоев по возможности быстро, так как граница слоев в зависимости от температуры может изменяться.

Отмечают объем слоя кислоты в цилиндре и измеряют ее удельный вес и температуру с помощью проверенных ареометра (с ценой делений 0,001) и термометра. Во время измерения следят за тем, чтобы ареометр не касался термометра и стенок цилиндра. По разности вычисляют объем слоя окислов азота.

Найденный удельный вес приводят к удельному весу при температуре, для которой составлены расчетные таблицы (о составлении таблиц см. ниже). Разность между этой температурой и температурой слоя кислоты не должна превышать 3—4°.

Поправку к удельному весу вычисляют, умножая полученную разность температур на эмпирическую поправку на 1°. Для определения эмпирической поправки проводят ряд измерений удельного веса слоя кислоты (различного состава), отделенного от слоя окислов, при изменении его температуры на 1° и берут среднее значение.

Если температура слоя кислоты выше той, для которой вычисляют приведенный удельный вес, то к найденному значению удельного веса поправку прибавляют, если же эта температура ниже, то поправку вычитают.

Пользуясь расчетными таблицами, по приведенному удельному весу находят содержание окислов азота и воды в слое кислоты и по содержанию окислов азота в слое кислоты—состав слоя окислов азота.

Расчет

Содержание окислов азота и воды в сырой смеси в весовых процентах вычисляют по формулам:

$$\% \text{N}_2\text{O}_4 = \frac{a \cdot V_1 + b \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{c \cdot V_1 + d \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

где a —содержание N_2O_4 в слое кислоты, % вес.;

V_1 —объем слоя кислоты, мл;

b —содержание N_2O_4 в слое окислов азота, % вес.;

V_2 —объем слоя окислов азота, мл;

c —содержание H_2O в слое кислоты, % вес.;

d —содержание H_2O в слое окислов азота, % вес.

Содержание HNO_3 вычисляют по разности.

Составление расчетных таблиц

Для составления таблиц состава слоя кислоты в зависимости от его удельного веса и температуры и состава слоя окислов азота в зависимости от содержания N_2O_4 в слое кислоты проводят большое число анализов сырых смесей.

Эти анализы заключаются в изменении удельного веса и температуры слоя кислоты сразу же после расслоения сырой смеси и в выполнении полного химического анализа слоя кислоты и слоя окислов азота на содержание N_2O_4 , HNO_3 и H_2O по методам, описанным на стр. 68.

В зависимости от температур сырых смесей в момент расслоения полученные данные делят на 2 группы или больше так, чтобы в каждую группу были сведены результаты анализов, относящиеся к сырым смесям с температурами в момент расслоения, изменяющимися в пределах 3—4°.

Измеренные удельные веса приводят к удельным весам при температуре, являющейся промежуточной для данной группы, как указано выше.

Полученные данные наносят на графики, откладывая по оси абсцисс значения приведенного удельного веса слоя кислоты и по оси ординат соответствующее содержание N_2O_4 в слое кислоты (на одном графике) и содержание H_2O в слое кислоты (на другом графике). Получают линейные зависимости между содержанием N_2O_4 и H_2O и удельным весом для слоя кислоты.

Можно также, исходя из графиков, составить расчетные таблицы.

Для определения состава слоя окислов азота в зависимости от содержания N_2O_4 в слое кислоты также строят два графика по полученным результатам анализа, нанося по оси абсцисс содержание N_2O_4 в слое кислоты, а по оси ординат—соответствующие содержания N_2O_4 и H_2O . Составляют таблицу состава слоя окислов для нескольких пределов концентраций N_2O_4 в слое кислоты, так как состав слоя окислов азота мало изменяется в зависимости от содержания N_2O_4 в слое кислоты.

Для примера на рис. 19 и 20 приведены графики зависимости содержания N_2O_4 и H_2O в слое кислоты от его удельного веса при

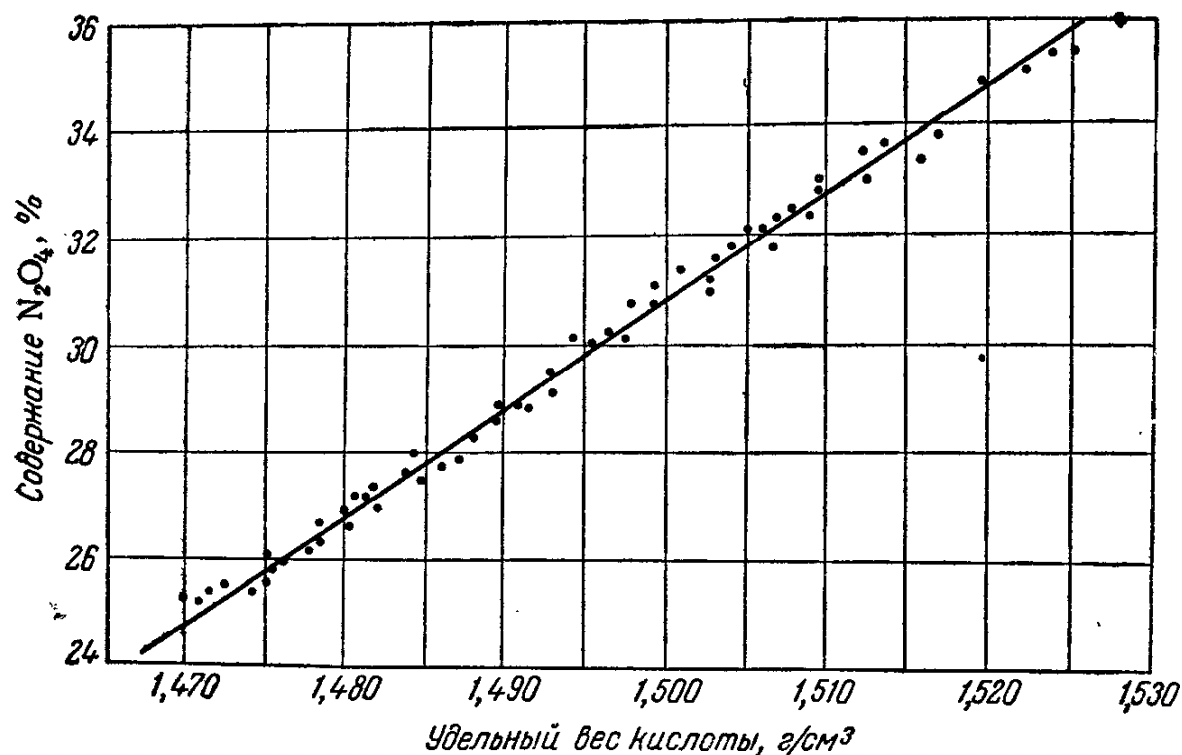


Рис. 19. Зависимость содержания N_2O_4 в слое кислоты сырой смеси от удельного веса кислоты.

температуре 15°. Приводится также таблица состава слоя кислоты в зависимости от его удельного веса, составленная для сырых смесей, имеющих температуры 14—19°, и таблица состава слоя окислов азота в зависимости от содержания N_2O_4 в слое кислоты, которыми пользуются в цеховой лаборатории (табл. 3 и 4).

Таблица 3

Содержание N_2O_4 и H_2O в слое кислоты в зависимости от удельного веса

Температура смеси в момент расслоения 14—19°; удельный вес приведен к удельному весу при 15°; поправка к удельному весу на 1° составляет 0,0015

Удельный вес г/см ³	Состав слоя кислоты, % вес.		Удельный вес г/см ³	Состав слоя кислоты, % вес.	
	N_2O_4	H_2O		N_2O_4	H_2O
1,470	24,75	20,5	1,498	30,85	16,05
1,471	25,0	20,35	1,499	31,10	15,9
1,472	25,2	20,15	1,500	31,3	15,75
1,473	25,4	20,00	1,501	31,55	15,6
1,474	25,65	19,80	1,502	31,8	15,45
1,475	25,85	19,65	1,503	31,95	15,3
1,476	26,0	19,5	1,504	32,2	15,15
1,477	26,3	19,35	1,505	32,45	15,0
1,478	26,5	19,20	1,506	32,65	14,8
1,479	26,7	19,00	1,507	32,9	14,65
1,480	27,00	18,90	1,508	33,1	14,5
1,481	27,1	18,70	1,509	33,35	14,35
1,482	27,4	18,55	1,510	33,6	14,2
1,483	27,6	18,45	1,511	33,75	14,05
1,484	27,85	18,25	1,512	33,95	13,85
1,485	28,05	18,15	1,513	34,2	13,7
1,486	28,25	17,90	1,514	34,4	13,55
1,487	28,5	17,80	1,515	34,65	13,4
1,488	28,7	17,6	1,516	34,85	13,25
1,489	28,95	17,45	1,517	35,05	13,1
1,490	29,2	17,35	1,518	35,25	12,95
1,491	29,3	17,15	1,519	35,5	12,75
1,492	29,6	17,00	1,520	35,7	12,6
1,493	29,75	16,85	1,521	35,85	12,5
1,494	30,0	16,65	1,522	36,1	12,3
1,495	30,25	16,5	1,523	36,25	12,2
1,496	30,45	16,35	1,524	36,45	12,0
1,497	30,70	16,09	1,525	36,6	11,8

Таблица 4

Состав слоя окислов азота (в сырой смеси) в зависимости от содержания N_2O_4 в слое кислоты

Содержание N_2O_4 в слое кислоты % вес.	Содержание H_2O в слое окислов азота, % вес.	Содержание N_2O_4 в слое окислов азота, % вес.
до 25	1,2	97,0
25—30	1,0	95,0
больше 30	0,8	94,0

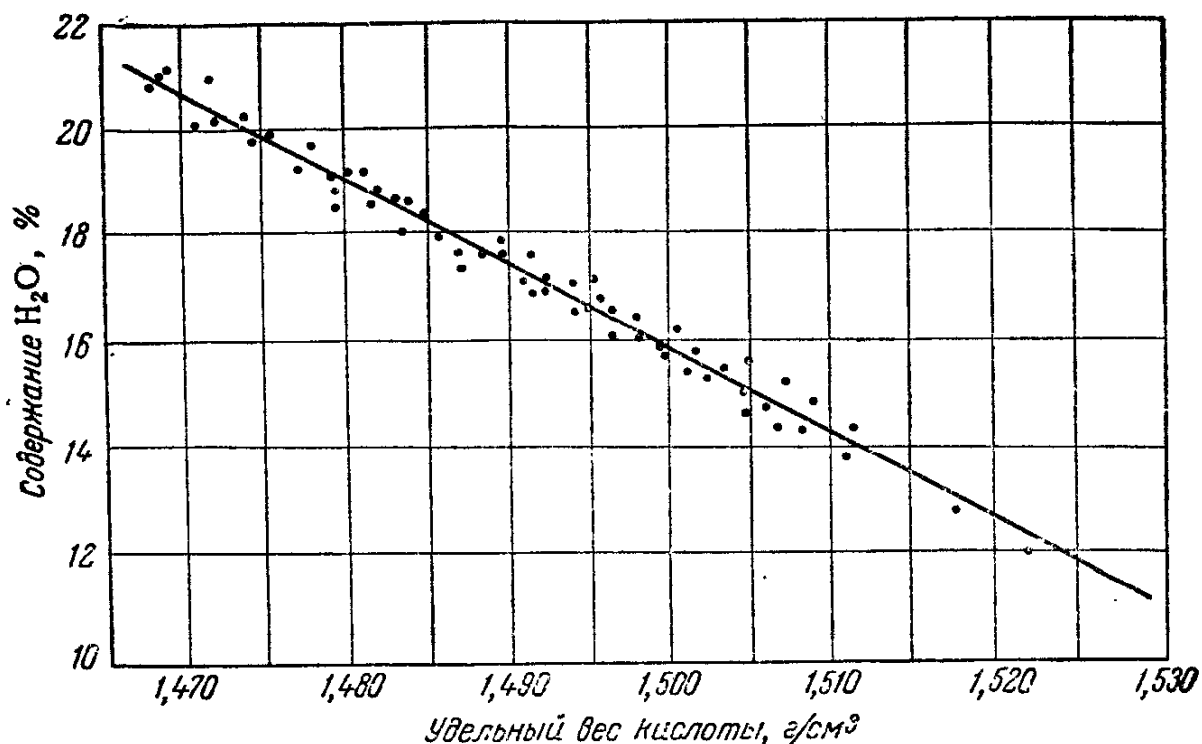
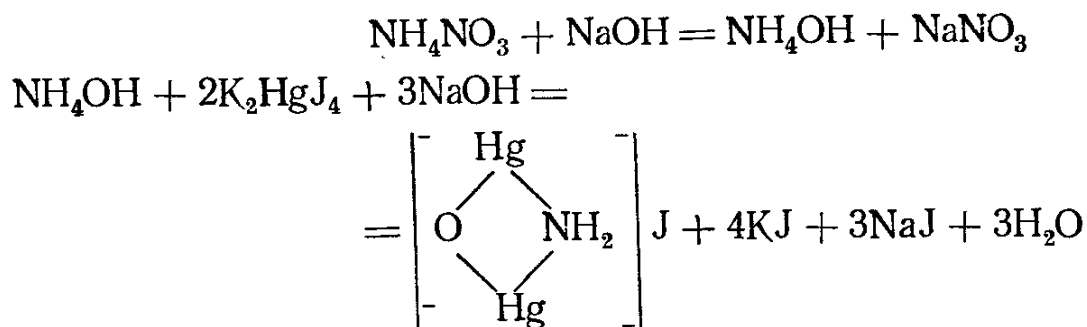


Рис. 20. Зависимость содержания H_2O в слое кислоты сырой смеси от удельного веса кислоты.

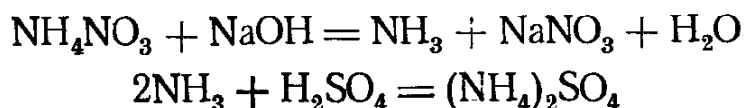
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ В СЛОЕ КИСЛОТЫ СЫРОЙ СМЕСИ И В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ БАШЕН

Принцип метода. Содержание нитрата аммония в азотной кислоте определяют колориметрическим методом или титрованием после предварительной отгонки аммиака.

Первый метод основан на взаимодействии аммиака с реактивом Несслера, причем образуется окрашенный комплекс:



Второй метод основан на нейтрализации аммиака кислотой:



Реактивы

Едкий натр, 10%-ный и 40%-ный растворы.

Серная кислота, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный—индикатор.

Реактив Несслера, см. стр. 23.

*Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль), $\text{KNaC}_2\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Растворяют 33 г сегнетовой соли в 100 мл теплой воды.*

Хлорид аммония, стандартные растворы (см. стр. 24).

Отбор пробы

Отбор пробы сырой смеси, ее расслоение и отделение слоя кислоты проводят так, как описано на стр. 72 и 75.

Для удаления растворенных в кислоте окислов азота наливают в промывную склянку с фильтром из пористого стекла 50—100 мл анализируемой кислоты, охлаждают до 0° (в бане со льдом) и продувают через нее при этой температуре воздух в течение 20—30 мин. Воздух предварительно очищают от аммиака, пропуская его через промывную склянку с раствором серной кислоты. Отдувку окислов азота проводят до исчезновения желтой окраски кислоты.

Если анализируют азотную кислоту после окислительных ба-шен, то предварительная обработка не требуется.

Колориметрическое определение без отгонки аммиака

Непосредственное колориметрирование применяется в тех случаях, когда анализируемый раствор кислоты не имеет окраски.

Приготовление шкалы стандартных растворов и построение калибровочной кривой для фотоколориметрического определения проводят так, как описано на стр. 24, с тем изменением, что после введения в стандартные растворы по 1 мл реактива Несслера добавляют еще по 1 мл раствора сегнетовой соли.

Приготовление шкалы стандартных растворов для визуального определения проводят так, как описано на стр. 27, но, кроме реактива Несслера, в каждую пробирку со стандартным раствором добавляют еще по 0,5 мл раствора сегнетовой соли.

Ход определения

20 мл исследуемой кислоты переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, осторожно разбавляют дистиллированной водой, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Вначале определяют кислотность анализируемого раствора, для чего 10 мл разбавленного раствора кислоты (из мерной колбы) переносят в коническую колбу, добавляют 2—3 капли индикатора метилового красного и оттитровывают кислоту 10%-ным раствором едкого натра.

Для фотоколориметрического определения отбирают 10 мл разбавленного раствора кислоты (из мерной колбы) и переносят его в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют необходимое для нейтрализации количество 10%-ного раствора едкого натра, дово-

дят объем дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 1 мл реактива Несслера и 1 мл раствора сегнетовой соли и перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность полученного раствора в фотоколориметре с синим светофильтром ($\lambda=415$ мμ), пользуясь такой же кюветой, как и для построения калибровочной кривой. Нуль устанавливают по раствору, состоящему из 50 мл дистиллированной воды, 1 мл реактива Несслера и 1 мл раствора сегнетовой соли. По калибровочной кривой находят содержание NH_4NO_3 , соответствующее полученной оптической плотности раствора.

Можно также проводить сравнение окраски анализируемого раствора с окраской стандартных растворов визуально.

В этом случае из мерной колбы с анализируемым разбавленным раствором кислоты берут в пробирку (из такого же стекла и таких же размеров, как пробирки стандартной шкалы) 2 мл раствора, добавляют необходимое для нейтрализации количество 10%-ного раствора едкого натра, доводят объем дистиллированной водой до 10 мл, прибавляют 0,5 мл реактива Несслера и 0,5 мл раствора сегнетовой соли, перемешивают и через 10 мин. сравнивают окраску раствора с окраской растворов стандартной шкалы.

Расчет

Содержание NH_4NO_3 в кислоте (x) в мг/л вычисляют по следующим формулам.

При фотоколориметрическом определении:

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 1000}{10 \cdot 20} = 500 \cdot a$$

где a —количество NH_4NO_3 , найденное по калибровочной кривой, мг.

При визуальном определении:

$$x = \frac{a_1 \cdot 0,047 \cdot 100 \cdot 1000}{2 \cdot 20} = 117,5 \cdot a_1$$

где a_1 —объем стандартного раствора Б, содержащегося в эталоне, окраска которого совпадает с окраской анализируемого раствора, мл;

0,047—количество NH_4NO_3 , соответствующее 1 мл стандартного раствора Б, мг.

Колориметрическое определение с отгонкой аммиака

В тех случаях, когда после разбавления анализируемой кислоты непосредственное колориметрирование невозможно (анализируемая кислота окрашена или наблюдается разрушение окрашенного комплекса), аммиак сначала отгоняют, а затем уже определяют его в дистилляте колориметрическим методом.

Приготовление шкалы стандартных растворов и построение калибровочной кривой для фотоколориметрического определения приведены на стр. 24 и для визуального определения—на стр. 27. Добавления в стандартные растворы раствора сегнетовой соли в данном случае не требуется.

Ход определения

Для отгонки отбирают из мерной колбы 20 мл разбавленного раствора испытуемой кислоты, переносят в колбу 1 прибора для отгонки аммиака (см. рис. 4, стр. 17) и добавляют дистиллированную воду до объема 100 мл. Закрывают колбу резиновой пробкой, в которую вставлена металлическая трубка 3. В приемник 7 наливают 25—30 мл воды так, чтобы уровень ее в приемнике был выше отверстия отводной трубки. После присоединения приемника наливают в колбу через капельную воронку 30—40 мл 40 %-ного раствора NaOH и отгоняют аммиак. Для этого под колбу подставляют горелку, горящую сильным пламенем, или колбонагреватель. Предварительно, за 6—8 мин. до начала отгонки, включают обогрев трубки 3 и впускают воду в холодильник 6. Через 2—3 мин. раствор закипает; кипячение продолжают 15 мин.

По окончании отгонки весь раствор из приемника переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают приемник 7, сливая промывные воды в ту же мерную колбу, доводят объем раствора водой до метки и определяют содержание нитрата аммония колориметрическим методом, с помощью фотоколориметра или визуально, как описано выше. Колориметрирование проводят без добавления раствора едкого натра и раствора сегнетовой соли.

Содержание NH_4NO_3 в кислоте вычисляют по тем же формулам, учитывая соответствующее разбавление.

Титрометрическое определение

Если содержание нитрата аммония в кислоте более 1 г/л, определение проводят путем отгонки аммиака в присутствии избытка раствора щелочи. Отгоняемый аммиак поглощают дистиллированной водой и полученный раствор титруют 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии индикатора метилового красного. Для отгонки берут 20 мл испытуемой кислоты.

Расчет

При титрометрическом определении нитрата аммония содержание его в кислоте (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{b \cdot K \cdot 8 \cdot 1000}{20}$$

где b —объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора H_2SO_4 к точно 0,1 н.;

8—количество NH_4NO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , мг.

Примечания. 1. При колориметрическом определении аммиака необходимо применять для приготовления реактивов и разбавления растворов дистиллированную воду, не содержащую аммиака, что проверяется качественной пробой с реактивом Несслера.

2. Для проверки пригодности насадки и качества реактивов периодически проводят «холостой» опыт (включая отгонку и колориметрирование или титрование), в этом случае в колбу для перегонки вместо исследуемой пробы вводят 100 мл дистиллированной воды, не содержащей аммиака. При расчете вводят поправку на «холостую» пробу. При значительном увеличении значения поправки необходимо промыть насадку в трубке 3 и пропарить прибор при включенном обогреве трубки в течение 10—15 мин. После этого «холостой» опыт повторяют.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ, ОКИСЛЯЕМЫХ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ, В СЛОЕ КИСЛОТЫ СЫРОЙ СМЕСИ И В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Принцип метода. Удаляют из кислоты окислы азота и окисляют примеси раствором перманганата калия при нагревании.

Содержание окисляемых перманганатом примесей условно выражают числом миллиграммов кислорода, отнесенных к 100 г анализируемой пробы.

Реактивы

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор, индикатор.

Дистиллированная вода, специально подготовленная. Для окисления примесей органических веществ, обычно содержащихся в воде, к 3 л дистиллированной воды приливают 300 мл 25%-ного раствора серной кислоты и добавляют 0,1 н. раствор перманганата калия до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Мочевина, не содержащая хлоридов, или *сульфат аммония*.

Ход определения

После расслоения сырой смеси отделяют слой кислоты и удаляют из нее окислы азота, продувая кислоту воздухом до обесцвечивания. Взвешивают на технических весах (с точностью до 0,01 г) в бюксе 3—5 г анализируемой кислоты. Из бюкса кислоту переливают в коническую колбу емкостью 500 мл, в которую предварительно вводят 100 мл специально подготовленной дистилли-

рованной воды (см. «Реактивы») и 5 г не содержащей хлоридов мочевины или сульфата аммония. Бюкс взвешивают снова и по разности между двумя взвешиваниями вычисляют навеску анализируемой кислоты.

Раствор в колбе нагревают до кипения и кипятят 10 мин. В горячий раствор приливают из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и снова кипятят точно 5 мин. После этого колбу с раствором охлаждают под струей воды, приливают 15 мл 10%-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до появления соломенно-желтой окраски раствора. Затем прибавляют 5 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски раствора.

Одновременно проводят «холостое» определение точно в тех же условиях, в которых проводят анализ пробы, только без добавления анализируемой пробы.

Расчет

Содержание окисляемых примесей в слое кислоты (x), в условном пересчете на кислород, в мг/100 г анализируемой пробы вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,8 \cdot 100}{g}$$

где a —объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование «холостой» пробы, мл;

b —объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,1 н.;

0,8—количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мг;

g —навеска анализируемой пробы, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА В НИТРООЛЕУМЕ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКИСЛЫ АЗОТА

Принцип метода. Удаляют окислы азота из нитроолеума продуванием воздухом и извлекают из оставшейся кислоты масло бензином. Бензин испаряют, остаток высушивают и взвешивают.

Реактив

Бензин, свежеперегнанный, фракция 95°.

Ход определения

В химический стакан из жаростойкого стекла емкостью 1 л наливают 100 мл дистиллированной воды и приливают при постоянном перемешивании 100 мл нитроолеума. Содержимое стака-

на переносят в склянку Дрекслея и пропускают через нее воздух до полного удаления окислов азота (пока раствор не обесцветится):

Оставшуюся кислоту, свободную от окислов азота, помещают в делительную воронку емкостью 500 мл, туда же добавляют 70 мл бензина и взбалтывают 2—3 мин. После отстаивания сливают кислоту через кран в стакан, а бензин выливают через горло воронки и фильтруют его через сухой бумажный фильтр в сухую взвешенную фарфоровую чашку. Кислоту затем снова обрабатывают в воронке 30 мл бензина, который отделяют и присоединяют к первой порции.

Чашку с бензином помещают на кипящую водяную баню, находящуюся в вытяжном шкафу, и выпаривают бензин.

Чашку с остатком масла выдерживают в сушильном шкафу при температуре 60—70° в течение 0,5 часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Расчет

Содержание масла и других веществ, экстрагируемых бензином (x), в мг/л рассчитывают по формуле:

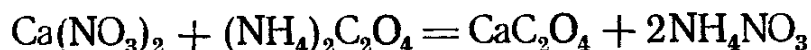
$$x = \frac{a \cdot 1000 \cdot 1000}{b}$$

где a —привес фарфоровой чашки, г;

b —объем кислоты, взятый для анализа, мл.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОТКРЫТИЕ КАЛЬЦИЯ В СЫРОЙ СМЕСИ И ЖИДКИХ ОКИСЛАХ АЗОТА

Принцип метода. При прибавлении оксалата аммония к раствору, содержащему соединения кальция, образуется осадок оксалата кальция:



Реактивы

Аммиак, 10%-ный раствор.

Оксалат аммония, 5%-ный раствор.

Ход определения

Отмеривают 25—50 мл исследуемой пробы в фарфоровую чашку (если анализируют сырую смесь) или в небольшой стакан (при анализе жидких окислов азота) и нагревают на водяной бане при температуре 30—40° для удаления окислов азота, а затем раствор выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Работу ведут под тягой.

Сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 10%-ный раствор аммиака до слабого запаха и рас-

твор фильтруют. К прозрачному раствору приливают несколько миллилитров 5%-ного раствора оксалата аммония. Помутнение раствора указывает на присутствие кальция.

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ОКИСЛОВ АЗОТА ИЗ КОНДЕНСАТОРОВ

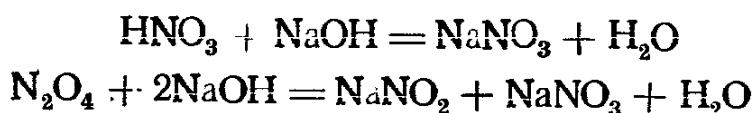
В жидких окислах азота определяют содержание окислов азота, азотной кислоты и воды.

Если проба жидких окислов азота, взятая для анализа, не расслаивается, то анализ ее проводят так, как указано на стр. 68. Если же жидкие окислы азота расслаиваются, то содержание в них окислов азота, азотной кислоты и воды определяют, как указано на стр. 72.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В ПРОДУКЦИОННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ИЗ ХРАНИЛИЩА И ОТБЕЛОЧНЫХ КОЛОНН

Титрометрическое определение

Принцип метода. Пробу исследуемой кислоты титруют 1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного или смешанного индикатора:



По расходу едкого натра рассчитывают общую кислотность пробы (суммарное содержание $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$), в пересчете на HNO_3 . Зная содержание N_2O_4 (см. стр. 88), находят по разности содержание HNO_3 в кислоте.

Реактивы

Едкий натр, 1 н. раствор.

Метилловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).

Отбор пробы

Пробу кислоты для анализа отбирают в толстостенную банку с притертой пробкой или в цилиндр из нержавеющей стали с завинчивающейся крышкой. Перед отбором пробы ополаскивают анализируемой кислотой банку или цилиндр. *При отборе пробы надевают резиновые перчатки, защитные очки и спецодежду (суконные брюки и куртку, резиновые сапоги).*

Ход определения

Стеклянную ампулу (см. рис. 18, стр. 69) с длинным капиллярным концом взвешивают на аналитических весах, нагревают на слабом пламени спиртовки и опускают конец капилляра в банку

с отобранной пробой кислоты. При охлаждении ампулы в нее всасывается кислота. Набирают таким образом 2—3 г кислоты, конец ампулы обтирают фильтровальной бумагой и запаивают на спиртовке.

Ампулу с кислотой взвешивают и, по разности весов ампулы с кислотой и пустой ампулы, определяют вес отобранной кислоты.

Пробу кислоты в ампулу отбирают в вытяжном шкафу. При взвешивании ампулу с кислотой помещают в бюкс.

В склянку с притертой пробкой емкостью 400—500 мл наливают 100—150 мл дистиллированной воды и туда же помещают ампулу со взятой навеской кислоты.

Склянку закрывают пробкой и разбивают ампулу сильным встряхиванием. Содержимое склянки перемешивают, вынимают пробку и ополаскивают ее дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в склянке. Остатки ампулы и капиллярный конец раздавливают на мелкие кусочки стеклянной палочкой. Титруют содержимое склянки 1 н. раствором NaOH с метиловым красным или смешанным индикатором.

Делают два параллельных определения. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,3% (абсолютных). Берут среднее арифметическое из двух определений.

Расчет

Общую кислотность, в пересчете на HNO_3 (x), в весовых процентах рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,063 \cdot 100}{g}$$

Содержание HNO_3 (y) в весовых процентах рассчитывают по формуле:

$$y = x - 1,37B$$

Для вычисления концентрации HNO_3 в весовых процентах (z), в пересчете на кислоту, не содержащую окислов азота, пользуются формулой:

$$z = \frac{x \cdot 100}{100 - B}$$

где a —объем 1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 1 н.;

0,063—количество HNO_3 , соответствующее 1 мл 1 н. раствора NaOH, г;

g —навеска анализируемой кислоты, г;

B —содержание N_2O_4 в весовых процентах, найденное, как указано ниже (см. стр. 88);

1,37—коэффициент пересчета N_2O_4 на HNO_3 .

Определение по удельному весу

Принцип метода. Удельный вес кислоты измеряют ареометром и по таблицам находят концентрацию HNO_3 .

Ход определения

Пробу исследуемой кислоты наливают в стеклянный цилиндр или в цилиндр из нержавеющей стали емкостью 200—250 мл, предварительно ополоснутый той же кислотой. Цилиндр помещают в кювету и постепенно погружают в кислоту, находящуюся в цилиндре, проверенные ареометр (с ценой деления шкалы 0,001) и термометр.

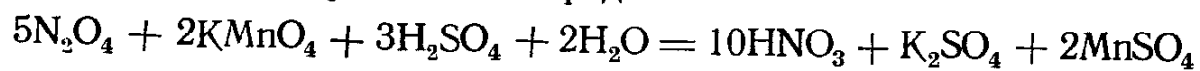
При установившейся температуре отмечают показания ареометра (по верхнему мениску жидкости) и температуру. При измерении следят, чтобы ареометр не касался термометра и стенок цилиндра.

Расчет

По табл. 2 (приложение I) находят по измеренным удельному весу и температуре соответствующую концентрацию азотной кислоты в весовых процентах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ПРОДУКЦИОННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ИЗ ХРАНИЛИЩА И ОТБЕЛОЧНЫХ КОЛОНН

Принцип метода. Окислы азота окисляют раствором перманганата калия в сернокислой среде:



По количеству прореагировавшего перманганата рассчитывают содержание окислов азота в кислоте. Определение проводят либо прямым перманганатометрическим титрованием, либо обратным титрованием—добавлением перманганата и последующим иодометрическим определением его избытка.

Реактивы

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Серная кислота, 25%-ный раствор.

Иодид калия, 15%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Крахмал—индикатор

Прямой перманганатометрический метод

Ход определения

В коническую колбу или фарфоровую чашку наливают из бюретки 10 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , 10 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 и 50—75 мл дистиллированной воды. Раствор нагревают

на водяной бане до 40° и при постоянном помешивании титруют анализируемой кислотой до обесцвечивания.

При титровании кислоту приливают из бюретки с длинным вытянутым концом, почти достигающим до поверхности титруемого раствора.

Расчет

Содержание окислов азота в азотной кислоте в весовых процентах, считая на N_2O_4 , вычисляют по формуле:

$$\% N_2O_4 = \frac{a \cdot K \cdot 0,0046 \cdot 100}{b \cdot d}$$

где a —объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, взятого для окисления, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $KMnO_4$ к точно 0,1 н.;

0,0046—количество N_2O_4 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г;

b —объем анализируемой кислоты, пошедшей на титрование, мл;

d —удельный вес анализируемой кислоты, г/см³.

Перманганатометрический метод с иодометрическим окончанием

Ход определения

В коническую колбу с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды, 20 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, нагревают содержимое колбы до 40° и вводят в нее навеску испытуемой кислоты (около 10 г). Навеску берут на технических весах в специальной пипетке для отбора проб кислоты (рис. 21). Сначала взвешивают пипетку с кислотой, затем вводят в колбу примерно 6—7 мл кислоты и снова взвешивают пипетку. По разности между весами пипетки с кислотой до и после выливания кислоты рассчитывают навеску.

После охлаждения раствора к нему прибавляют 10 мл 15%-ного раствора KJ и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ (прибавляя в конце титрования раствор крахмала) до обесцвечивания раствора.

Одновременно проводят «холостое» титрование, которое отличается от титрования при анализе пробы только тем что вместо навески кислоты берут 10—15 мл дистиллированной воды.

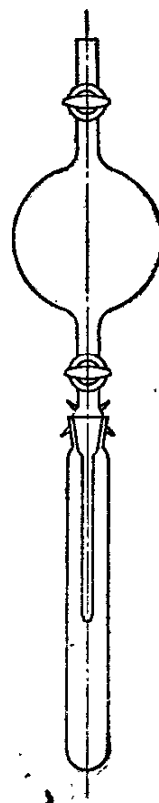


Рис. 21. Пипетка для отбора проб кислоты.

Расчет

Содержание N_2O_4 в кислоте в весовых процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{N}_2\text{O}_4 = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,0046 \cdot 100}{g}$$

где a —объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование при проведении «холостого» титрования, *мл*;

b —количество 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование пробы, *мл*;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ к точно 0,1 н.;

0,0046—количество N_2O_4 , соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора KMnO_4 , *г*;

g —навеска кислоты, взятая для анализа, *г*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В КИСЛОТЕ ИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ БАШЕН, ИЗ ДООКИСЛИТЕЛЕЙ, ИЗ РАССОЛЬНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА, ПЕРЕД ПОСТУПЛЕНИЕМ НА ОРОШЕНИЕ БАШЕН НИТРООЛЕУМНОЙ АБСОРБЦИИ И ИЗ ПРОМЫВНОЙ БАШНИ НА ВЫХОДЕ ИЗ НИЖНЕЙ И ВЕРХНЕЙ СТУПЕНЕЙ

Содержание HNO_3 в указанных растворах определяют титрометрическим методом или по удельному весу, как указано на стр. 88. Таблицы для вычисления концентрации азотной кислоты по удельному весу помещены в конце книги (Приложение I, табл. 1 и 3).

Принцип метода. Исследуемую азотную кислоту титруют щелочью в присутствии индикатора метилового красного:



Реактивы

Едкий натр, 1 н., 0,5 н. и 0,1 н. растворы.

Метиловый красный—индикатор.

Ход определения

В коническую колбу емкостью 100—150 *мл* с притертой пробкой вводят 15 *мл* воды и взвешивают на аналитических весах. Затем в колбу вносят при помощи пипетки 1,5—2 *г* испытуемой кислоты и снова взвешивают. Содержимое колбы перемешивают и титруют в присутствии индикатора метилового красного 0,5 н. раствором NaOH , если содержание HNO_3 в испытуемой кислоте составляет от 20% до 60%, или 0,1 н. раствором NaOH , если содержание HNO_3 меньше 20%.

При содержании HNO_3 больше 60% навеску кислоты отбирают в стеклянную ампулу, как описано на стр. 86, и для титрования применяют 1 н. раствор NaOH .

Расчет

Содержание HNO_3 в весовых процентах вычисляют по формулам:

При титровании 1 н. раствором NaOH :

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{a \cdot K \cdot 0,063 \cdot 100}{g}$$

При титровании 0,5 н. раствором NaOH :

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{a \cdot K \cdot 0,0315 \cdot 100}{g}$$

При титровании 0,1 н. раствором NaOH :

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{a \cdot K \cdot 0,0063 \cdot 100}{g}$$

где a —объем раствора NaOH , пошедшего на титрование, *мл*;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точной нормальности;

0,063, 0,0315 и 0,0063—количества HNO_3 , отвечающие 1 *мл* 1 н., 0,5 н. и 0,1 н. растворов NaOH соответственно, *г*;

g —навеска испытуемой кислоты, *г*.

АНАЛИЗ РАСТВОРА КАЛЬЦИЕВОЙ СЕЛИТРЫ

В растворе кальциевой селитры определяют реакцию среды и содержание нитрата кальция по удельному весу (при приближенном определении) или перманганатометрическим методом (при точном определении).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ РАСТВОРА

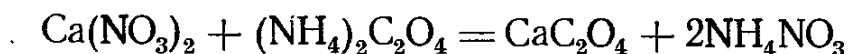
Ход определения

В цилиндр наливают почти доверху анализируемый раствор, ожидают, пока он не примет комнатную температуру, и измеряют температуру раствора и удельный вес ареометром (с ценой деления шкалы 0,001). При измерении удельного веса необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра и термометра. Показания ареометра отсчитывают по верхнему мениску.

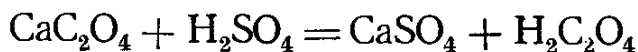
Концентрацию раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ определяют по специальной таблице (см. Приложение II).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

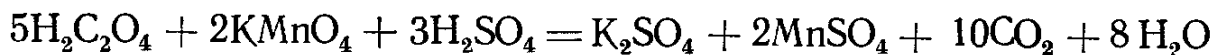
Принцип метода. Кальций осаждают в виде оксалата кальция:



Осадок CaC_2O_4 промывают и растворяют в разбавленной серной кислоте:



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия:



Реактивы

Хлорид аммония, 10%-ный раствор.

Кислота соляная, уд. в. 1,19.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Нитрат серебра, 5%-ный раствор.

Азотная кислота, концентрированная и 10%-ный раствор.

Оксалат аммония, 10%-ный раствор.

Метиловый оранжевый—индикатор.

Ход определения

Отбирают пипеткой (предварительно ополоснутой анализируемым раствором кальциевой селитры) 5 мл анализируемого раствора во взвешенный бюкс. Бюкс закрывают крышкой и взвешивают.

Навеску раствора переводят в мерную колбу емкостью 500 мл. Бюкс тщательно ополаскивают, приливая промывные воды к раствору в колбе, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и раствор перемешивают. Отбирают пипеткой 50 мл раствора из мерной колбы в стакан емкостью 500 мл, разбавляют раствор водой примерно до 100 мл и нагревают его до кипения. В кипящий раствор приливают по каплям при непрерывном перемешивании концентрированную азотную кислоту (около 1 мл) и кипятят 3—5 мин. После этого в горячий раствор добавляют 10 мл 10%-ного раствора хлорида аммония и 10%-ный раствор аммиака до слабого запаха.

Если при этом выпадает осадок гидрата окиси железа, его отфильтровывают, промывают горячей водой (собирая промывные воды вместе с фильтратом) до исчезновения в промывных водах реакции на хлорид-ион (качественная проба с раствором нитрата серебра при подкислении 10%-ным раствором азотной кислоты).

Объем фильтрата с промывными водами должен составлять около 200 мл. К нему добавляют несколько капель индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту до перехода окраски индикатора в розовую. Подкисляют раствор 5 мл концентрированной соляной кислоты и приливают 25 мл 10%-ного раствора оксалата аммония. Раствор нагревают до 70—80° и прибавляют к нему по каплям при перемешивании 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски в желтую (не следует прибавлять большой избыток аммиака).

Стакан с раствором оставляют в теплом месте (лучше на водяной бане) в течение 1 часа. Через час отфильтровывают осадок под вакуумом через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3 или № 4, промывают осадок маленькими порциями холодной воды до исчезновения в промывных водах реакции на хлорид-ион. Вставляют фильтр с осадком в чистую колбу, растворяют осадок на фильтре в горячем 10%-ном растворе серной кислоты, пропускают его через фильтр до полного растворения осадка, и промывают фильтр несколько раз горячей дистиллированной водой.

Полученный раствор разбавляют водой до объема приблизительно 100 мл, нагревают до 70—80° и медленно титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски.

Расчет

Содержание нитрата кальция в растворе кальциевой селитры в весовых процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \frac{a \cdot K \cdot 0,008208 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot g} = \frac{8,208 \cdot a \cdot K}{g}$$

где a —объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, мл ;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора KMnO_4 к точно 0,1 н.;

0,008208—количество $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , г ;

g —навеска анализируемого раствора, г .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ РАСТВОРА КАЛЬЦИЕВОЙ СЕЛИТРЫ И СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ЩЕЛОЧИ ИЛИ КИСЛОТЫ

Принцип метода. Реакцию раствора определяют по изменению цвета индикатора, внесенного в раствор. В случае кислой реакции определяют в растворе содержание HNO_3 титрованием раствором едкого натра, а в случае щелочной реакции определяют содержание NaOH титрованием раствором серной кислоты.

Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный или *смешанный индикатор* (приготовление см. стр. 9).

Ход определения

Раствор кальциевой селитры отфильтровывают и вносят пипеткой, предварительно ополоснутой анализируемым раствором, 25 мл фильтрата в коническую колбу емкостью 250 мл . Добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют в присутствии смешанного индикатора (или метилового красного) 0,1 н. раствором NaOH или 0,1 н. раствором HCl , в зависимости от реакции раствора.

Расчет

В случае кислой реакции раствора рассчитывают содержание в нем HNO_3 (x) в г/л по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,0063 \cdot 1000}{b}$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

0,0063—количество HNO_3 , соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

b —объем раствора, взятого для титрования, *мл*.

В случае щелочной реакции раствора рассчитывают содержание в нем NaOH в *г/л* (y) (если анализируется свежеприготовленный раствор), или содержание NH_3 в *г/л* (z) (если анализируется циркуляционный раствор). Расчет ведут по формулам:

$$y = \frac{a \cdot K_1 \cdot 0,0040 \cdot 1000}{b}$$

$$z = \frac{a \cdot K_1 \cdot 0,0017 \cdot 1000}{b}$$

где a —объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл*;

K_1 —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора HCl к точно 0,1 н.;

0,0040—количество NaOH, соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора HCl, *г*;

b —объем раствора, взятого для анализа, *мл*;

0,0017—количество NH_3 , соответствующее 1 *мл* 0,1 н. раствора HCl, *г*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ ПОСЛЕ КИСЛОТНЫХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ И В СТОЧНОЙ ВОДЕ

Вода после кислотных холодильников должна иметь нейтральную или слабощелочную реакцию по индикатору метиловому оранжевому. В случае если вода имеет кислую реакцию, определяют содержание в ней азотной кислоты титриметрическим методом.

Реактивы

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Метиловый оранжевый—индикатор.

Ход определения

В коническую колбу емкостью 250 *мл* вводят пипеткой 100 *мл* анализируемой воды и 3—4 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор должен иметь оранжевую или желтую окраску. Если окраска раствора красная, его титруют 0,1 н. раствором NaOH до появления переходной оранжевой окраски.

Расчет

Содержание HNO_3 в воде после холодильников в г/л (x) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,0063 \cdot 1000}{100} = 0,063 \cdot a \cdot K$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH , пошедшего на титрование, мл;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.;

0,0063—количество HNO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH , г.

Содержание HNO_3 в сточной воде (y) в мг-экв/л рассчитывают по формуле:

$$y = \frac{0,1 \cdot a \cdot K \cdot 1000}{100} = a \cdot K$$

где 0,1—число миллиграмм-эквивалентов HNO_3 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH .

Значения a и K те же, что и в предыдущей формуле.

АНАЛИЗ КУПОРОСНОГО МАСЛА И МЕЛАНЖА

При анализе купоросного масла определяют содержание серной кислоты, при анализе меланжа—удельный вес, содержание серной кислоты, окислов азота, азотной кислоты, прокаленного остатка и воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В КУПОРОСНОМ МАСЛЕ

Принцип метода. Навеску купоросного масла титруют раствором едкого натра:



По расходу едкого натра рассчитывают содержание серной кислоты.

Реактивы

Едкий натр, 1 н. раствор.

Метиловый оранжевый—индикатор.

Ход определения

В сухой, взвешенный на аналитических весах, бюкс наливают около 1 мл анализируемого купоросного масла, закрывают бюкс крышкой и взвешивают. Разность между весом бюкса с купоросным маслом и весом пустого бюкса соответствует взятой навеске купоросного масла.

Содержимое бюкса количественно переводят в коническую колбу, в которую предварительно наливают 100—150 мл дистиллированной воды, прибавляют к раствору несколько капель индикатора метилового оранжевого и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода красной окраски в оранжевую.

Расчет

Содержание H_2SO_4 в весовых процентах рассчитывают по формуле:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{a \cdot K \cdot 0,049 \cdot 100}{g}$$

где a —объем 1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл;
 K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 1 н.;

0,049—количество H_2SO_4 , соответствующее 1 мл 1 н. раствора NaOH , г;

g —навеска купоросного масла, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА МЕЛАНЖА

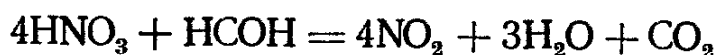
Ход определения

Пробу анализируемого меланжа наливают в стеклянный (или из нержавеющей стали) цилиндр емкостью 250 мл, предварительно ополоснутый меланжем. Цилиндр помещают в кювету и погружают в него ареометр и термометр. При установившейся температуре отмечают по верхнему мениску показания ареометра и записывают температуру раствора.

При измерении удельного веса ареометр не должен касаться стенок цилиндра и термометра.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В МЕЛАНЖЕ

Принцип метода. Из пробы меланжа удаляют азотную кислоту и окислы азота выпариванием раствора и разрушением остатков азотной кислоты при помощи формальдегида:



В остатке определяют содержание серной кислоты титрованием раствором щелочи:



Реактивы

Едкий натр, 1 н. раствор. Титр раствора устанавливают по смешанному индикатору.

Формальдегид, 40%-ный раствор, нейтральный.

Смешанный индикатор (см. стр. 9).

Ход определения

В фарфоровую чашку наливают из бюретки 10 мл анализируемого меланжа и упаривают его на водяной бане до получения маслянистого остатка. Для полного удаления азотной кислоты к остатку прибавляют по каплям 40%-ный раствор формальдегида до прекращения выделения бурых паров. Продолжают упаривание для окончательного удаления бурых паров. После охлаждения чашки остаток переводят в коническую колбу емкостью 200 мл, ополаскивая чашку 20—30 мл дистиллированной воды. К раствору в колбе прибавляют 2—3 капли смешанного индикатора и титруют 1 н. раствором едкого натра до появления зеленой окраски.

Расчет

Содержание серной кислоты в меланже в весовых процентах рассчитывают по формуле:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{a \cdot K \cdot 0,049 \cdot 100}{10 \cdot d}$$

где a —объем 1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование серной кислоты, *мл*;

K —поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 1 н.;

0,049—количество H_2SO_4 , соответствующее 1 *мл* 1 н. раствора NaOH, *г*;

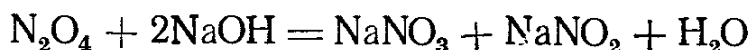
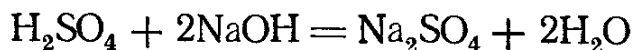
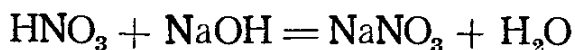
d —удельный вес меланжа, *г/см³*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В МЕЛАНЖЕ

Содержание окислов азота в меланже определяют прямым перманганатометрическим методом, как указано на стр. 70.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В МЕЛАНЖЕ

Принцип метода. Определяют общую кислотность меланжа (суммарное содержание HNO_3 , H_2SO_4 и N_2O_4) титрованием раствором щелочи:



Зная содержание в меланже серной кислоты и окислов азота, рассчитывают по разности содержание азотной кислоты.

Реактивы

Едкий натр, 1 н. раствор.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Метиловый красный или *смешанный индикатор* (см. стр. 9).

Ход определения

Отбирают 2—3 *г* анализируемого меланжа в стеклянную ампулу с капиллярным концом. Отбор пробы проводят так, как описано на стр. 86.

В склянку с притертой пробкой емкостью 400—500 *мл* наливают из бюретки 1 н. раствор NaOH из расчета 20 *мл* на 1 *г* навески и добавляют около 100—150 *мл* дистиллированной воды. Переносят

в склянку ампулу с навеской меланжа, закрывают склянку пробкой и сильным встряхиванием разбивают ампулу. Встряхивание продолжают до полного поглощения окислов азота (до исчезновения в банке тумана и бурых паров). Вынимают пробку, раздавливают капиллярный конец ампулы стеклянной палочкой и ополаскивают пробку и палочку дистиллированной водой, приливая промывную воду в склянку.

Прибавляют к раствору в склянке 2—3 капли метилового красного или смешанного индикатора и титруют избыток щелочи 1 н. раствором H_2SO_4 до перехода окраски раствора соответственно в слабо-розовую или фиолетовую.

Расчет

Содержание HNO_3 в весовых процентах рассчитывают по формуле:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{(a \cdot K - b \cdot K_1) \cdot 0,063 \cdot 100}{g} - 1,29x - 1,37y$$

где a —объем 1 н. раствора NaOH , взятого для анализа, *мл*;
 b —объем 1 н. раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование избытка раствора едкого натра, *мл*;

K и K_1 —поправочные коэффициенты для приведения концентрации растворов NaOH и H_2SO_4 соответственно к точно 1 н.;

g —навеска меланжа, *г*;

0,063—количество HNO_3 , соответствующее 1 *мл* 1 н. раствора NaOH , *г*;

1,29—коэффициент для пересчета серной кислоты на азотную кислоту;

1,37—коэффициент для пересчета N_2O_4 на азотную кислоту;

x —содержание серной кислоты в меланже, % вес.;

y —содержание N_2O_4 в меланже, % вес.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКА В МЕЛАНЖЕ

Принцип метода. Содержание прокаленного остатка в меланже определяют взвешиванием остатка, полученного после удаления серной и азотной кислот, окислов азота и воды и прокаливания.

Ход определения

Около 100 *г* исследуемого меланжа взвешивают с точностью до 0,1 *г* в большом бюксе или в маленькой колбе с притертой пробкой. Навеску переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане (под тягой!) до получения маслянистой жидкости. Во время выпаривания, во избежание попадания посторонних ве-

ществ извне, над чашкой помещают стеклянную воронку. Выпаривание маслянистой жидкости в чашке продолжают на песчаной бане и полученный остаток прокаливают до постоянного веса.

Расчет

Содержание прокаленного остатка в меланже в весовых процентах (s) рассчитывают по формуле:

$$s = \frac{a \cdot 100}{g}$$

где a —вес прокаленного остатка, г;

g —навеска исследуемого меланжа, взятая для анализа, г.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В МЕЛАНЖЕ

Содержание H_2O в меланже в весовых процентах (w) рассчитывают по формуле:

$$w = 100 - (y + z + u + s)$$

где y —содержание N_2O_4 , %;

z —содержание H_2SO_4 , %;

u —содержание HNO_3 , %;

s —содержание прокаленного остатка, %.

I. ТАБЛИЦЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ

1. Удельный вес от 0,010 до 1,235

Если найденного удельного веса кислоты и температуры, при которой проводилось определение, в таблице нет, то вносят следующие поправки к значениям концентрации:

При уд. весе от 1,010 до 1,115 и температуре от 0° до 30°: При уд. весе от 1,120 до 1,235 и температуре от 0° до 30°:
 на 0,1° 0,01% HNO₃ на 0,1° 0,01% HNO₃
 на 0,001 уд. веса . . . 0,18% HNO₃ на 0,001 уд. веса . . . 0,15% HNO₃

Найденный удельный вес г/см ³	Температура, °C															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1,010	0,64	0,73	0,82	0,91	1,00	1,09	1,18	1,27	1,36	1,45	1,54	1,61	1,68	1,76	1,83	1,90
1,015	1,55	1,64	1,73	1,82	1,91	2,00	2,08	2,17	2,26	2,35	2,44	2,51	2,58	2,66	2,73	2,80
1,020	2,45	2,54	2,63	2,72	2,81	2,90	2,98	3,07	3,16	3,25	3,34	3,41	3,48	3,56	3,63	3,70
1,025	3,36	3,44	3,53	3,62	3,71	3,80	3,88	3,97	4,06	4,15	4,24	4,31	4,38	4,46	4,53	4,60
1,030	4,25	4,34	4,43	4,52	4,61	4,70	4,78	4,87	4,96	5,05	5,14	5,21	5,28	5,36	5,43	5,50
1,035	5,14	5,23	5,32	5,41	5,50	5,59	5,67	5,75	5,85	5,94	6,03	6,10	6,17	6,24	6,31	6,38
1,040	6,03	6,12	6,21	6,29	6,38	6,47	6,56	6,65	6,73	6,82	6,91	6,98	7,05	7,12	7,19	7,26
1,045	6,91	7,00	7,08	7,17	7,26	7,35	7,43	7,52	7,61	7,70	7,78	7,85	7,92	7,99	8,06	8,13
1,050	7,78	7,87	7,95	8,04	8,13	8,22	8,30	8,39	8,48	8,56	8,65	8,72	8,79	8,85	8,92	8,99
1,055	8,64	8,73	8,81	8,90	8,98	9,07	9,16	9,24	9,33	9,41	9,50	9,57	9,63	9,70	9,76	9,83
1,060	9,50	9,58	9,67	9,75	9,84	9,92	10,00	10,09	10,17	10,26	10,34	10,41	10,47	10,54	10,60	10,67
1,065	10,34	10,42	10,51	10,59	10,67	10,76	10,84	10,92	11,00	11,09	11,17	11,24	11,30	11,37	11,43	11,50
1,070	11,17	11,25	11,33	11,42	11,50	11,58	11,66	11,74	11,83	11,91	11,99	12,06	12,12	12,19	12,25	12,32
1,075	11,97	12,05	12,14	12,22	12,31	12,39	12,47	12,56	12,64	12,73	12,81	12,87	12,94	13,00	13,07	13,13
1,080	12,76	12,85	12,93	13,02	13,10	13,19	13,28	13,36	13,45	13,53	13,62	13,68	13,75	13,81	13,88	13,94
1,085	13,51	13,60	13,69	13,78	13,87	13,96	14,05	14,14	14,23	14,32	14,41	14,47	14,53	14,60	14,67	14,73
1,090	14,26	14,35	14,45	14,54	14,64	14,73	14,82	14,92	15,01	15,11	15,20	15,27	15,33	15,39	15,46	15,52

1,095	15,05	15,14	15,24	15,33	15,43	15,52	15,61	15,71	15,80	15,90	15,99	16,05	16,12	16,18	16,25	16,31
1,100	15,84	15,93	16,03	16,12	16,22	16,31	16,40	16,50	16,59	16,69	16,78	16,84	16,91	16,97	17,04	17,10
1,105	16,63	16,72	16,82	16,91	17,01	17,10	17,19	17,29	17,38	17,48	17,57	17,63	17,69	17,76	17,82	17,88
1,110	17,41	17,50	17,60	17,69	17,79	17,88	17,97	18,07	18,16	18,26	18,35	18,41	18,47	18,54	18,60	18,66
1,115	18,18	18,27	18,36	18,45	18,54	18,64	18,72	18,80	18,91	19,00	19,09	19,16	19,23	19,30	19,37	19,44
1,120	18,94	19,03	19,11	19,20	19,28	19,37	19,46	19,54	19,63	19,71	19,80	19,88	19,97	20,05	20,14	20,22
1,125	19,66	19,75	19,84	19,93	20,02	20,11	20,19	20,28	20,37	20,46	20,55	20,64	20,73	20,81	20,90	20,99
1,130	20,37	20,46	20,56	20,65	20,74	20,84	20,93	21,02	21,11	21,21	21,30	21,39	21,48	21,58	21,67	21,76
1,135	21,13	21,22	21,31	21,40	21,49	21,58	21,66	21,75	21,84	21,93	22,02	22,12	22,22	22,33	22,43	22,53
1,140	21,88	21,97	22,05	22,14	22,22	22,31	22,40	22,48	22,57	22,65	22,74	22,85	22,96	23,08	23,19	23,30
1,145	22,53	22,63	22,72	22,82	22,91	23,01	23,10	23,20	23,29	23,39	23,48	23,60	23,72	23,83	23,95	24,07
1,150	23,18	23,28	23,39	23,49	23,60	23,70	23,80	23,91	24,01	24,12	24,22	24,34	24,46	24,69	24,71	24,83
1,155	23,93	24,04	24,14	24,25	24,35	24,46	24,56	24,67	24,77	24,88	24,98	25,10	25,22	25,35	25,47	25,59
1,160	24,68	24,79	24,89	25,00	25,10	25,21	25,32	25,42	25,52	25,63	25,74	25,86	25,98	26,11	26,23	26,35
1,165	25,43	25,54	25,64	25,75	25,86	25,97	26,07	26,18	26,29	26,39	26,50	26,62	26,74	26,87	26,99	27,11
1,170	26,17	26,23	26,39	26,50	26,61	26,72	26,82	26,93	27,04	27,15	27,26	27,38	27,50	27,63	27,75	27,87
1,175	26,87	26,99	27,10	27,22	27,33	27,45	27,56	27,68	27,79	27,91	28,02	28,14	28,26	28,38	28,50	28,62
1,180	27,57	27,69	27,81	27,93	28,05	28,17	28,29	28,41	28,58	28,65	28,77	28,89	29,01	29,13	29,25	29,37
1,185	28,32	28,44	28,56	28,68	28,80	28,92	29,04	29,16	29,28	29,40	29,52	29,64	29,76	29,88	30,00	30,12
1,190	29,07	29,19	29,31	29,43	29,55	29,67	29,79	29,91	30,03	30,15	30,27	30,39	30,51	30,63	30,75	30,87
1,195	29,82	29,94	30,06	30,18	30,30	30,42	30,53	30,65	30,77	30,89	31,01	31,13	31,25	31,37	31,49	31,61
1,200	30,57	30,69	30,81	30,93	31,05	31,17	31,29	31,41	31,52	31,64	31,75	31,87	31,99	32,10	32,22	32,34
1,205	31,26	31,38	31,51	31,63	31,75	31,87	32,00	32,12	32,24	32,37	32,49	32,61	32,72	32,84	32,95	33,07
1,210	31,94	32,07	32,20	32,32	32,45	32,58	32,71	32,84	32,96	33,09	33,22	33,34	33,45	33,57	33,68	33,80
1,215	32,61	32,74	32,87	33,00	33,13	33,26	33,39	33,52	33,65	33,78	33,91	34,03	34,16	34,28	34,41	34,53
1,220	33,27	33,40	33,54	33,67	33,80	33,94	34,07	34,20	34,34	34,47	34,60	34,78	34,86	35,00	35,13	35,26
1,225	33,94	34,08	34,21	34,35	34,48	34,62	34,75	34,89	35,03	35,17	35,29	35,43	35,58	35,72	35,87	36,01
1,230	34,60	34,74	34,88	35,02	35,16	35,30	35,45	35,59	35,73	35,87	36,01	36,16	36,31	36,46	36,61	36,76
1,235	35,31	35,46	35,60	35,75	35,89	36,04	36,18	36,33	36,47	36,62	36,76	36,91	37,06	37,22	37,37	37,52

Температура, °C

Найденный
удельный
вес, г/см³

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1,010	2,01	2,12	2,22	2,33	2,44	2,52	2,58	2,66	2,73	2,80	2,87	2,94	3,02	3,09	3,16
1,015	2,91	3,02	3,12	3,24	3,36	3,48	3,56	3,63	3,70	3,77	3,84	3,92	3,99	4,06	4,16
1,020	3,81	3,92	4,02	4,13	4,24	4,31	4,38	4,46	4,53	4,60	4,67	4,74	4,82	4,89	4,96
1,025	4,71	4,82	4,92	5,03	5,14	5,21	5,28	5,35	5,42	5,50	5,57	5,64	5,71	5,78	5,85
1,030	5,61	5,71	5,82	5,92	6,02	6,10	6,17	6,24	6,31	6,38	6,45	6,52	6,59	6,66	6,73
1,035	6,49	6,59	6,70	6,80	6,91	6,98	7,05	7,12	7,19	7,26	7,32	7,39	7,46	7,53	7,60
1,040	7,36	7,47	7,57	7,66	7,75	7,85	7,92	7,99	8,06	8,13	8,19	8,26	8,33	8,40	8,47
1,045	8,23	8,33	8,44	8,54	8,64	8,72	8,79	8,87	8,94	9,02	9,09	9,17	9,24	9,32	9,39
1,050	9,09	9,19	9,30	9,40	9,50	9,58	9,66	9,74	9,82	9,90	9,99	10,07	10,15	10,23	10,31
1,055	9,93	10,03	10,14	10,24	10,34	10,43	10,52	10,61	10,70	10,79	10,87	10,96	11,05	11,14	11,23
1,060	10,77	10,87	10,97	11,07	11,17	11,27	11,36	11,46	11,56	11,66	11,75	11,85	11,95	12,04	12,14
1,065	11,60	11,70	11,79	11,89	11,99	12,09	12,19	12,28	12,38	12,48	12,57	12,67	12,77	12,88	12,96
1,070	12,42	12,52	12,61	12,71	12,81	12,91	13,00	13,10	13,20	13,30	13,39	13,49	13,59	13,68	13,78
1,075	13,23	13,32	13,42	13,51	13,61	13,71	13,80	13,90	13,99	14,09	14,19	14,28	14,38	14,47	14,57
1,080	14,03	14,13	14,22	14,32	14,41	14,51	14,60	14,70	14,79	14,89	14,98	15,08	15,17	15,27	15,36
1,085	14,82	14,92	15,01	15,11	15,20	15,30	15,39	15,49	15,58	15,68	15,77	15,87	15,96	16,06	16,16
1,090	15,61	15,71	15,80	15,90	15,99	16,09	16,18	16,28	16,38	16,47	16,56	16,66	16,75	16,85	16,94
1,095	16,41	16,51	16,60	16,70	16,80	16,89	16,98	17,08	17,17	17,26	17,34	17,44	17,55	17,63	17,72
1,100	17,20	17,30	17,40	17,50	17,60	17,69	17,78	17,87	17,96	18,06	18,14	18,23	18,32	18,41	18,50
1,105	17,99	18,10	18,22	18,33	18,44	18,53	18,62	18,72	18,81	18,90	18,99	19,08	19,18	19,27	19,36
1,110	18,78	18,91	19,03	19,16	19,28	19,37	19,47	19,56	19,66	19,75	19,84	19,94	20,03	20,13	20,22

1,115	19,56	19,69	19,81	19,94	20,06	20,16	20,26	20,36	20,46	20,57	20,67	20,77	20,87	20,97	21,07
1,120	20,34	20,47	20,59	20,72	20,84	20,95	21,05	21,16	21,27	21,38	21,48	21,59	21,70	21,80	21,91
1,125	21,11	21,24	21,36	21,49	21,61	21,72	21,82	21,93	22,04	22,15	22,25	22,36	22,47	22,57	22,68
1,130	21,88	22,01	22,13	22,26	22,38	22,49	22,70	22,80	22,90	23,00	23,08	23,16	23,25	23,35	23,45
1,135	22,65	22,78	22,90	23,03	23,15	23,26	23,37	23,47	23,58	23,69	23,80	23,91	24,01	24,12	24,23
1,140	23,42	23,55	23,67	23,80	23,92	24,03	24,14	24,24	24,35	24,46	24,57	24,68	24,78	24,89	25,00
1,145	24,19	24,31	24,44	24,56	24,68	24,80	24,91	25,03	25,14	25,26	25,37	25,49	25,60	25,72	25,83
1,150	24,95	25,07	25,20	25,32	25,44	25,56	25,68	25,80	25,92	26,05	26,17	26,29	26,41	26,53	26,65
1,155	25,71	25,83	25,96	26,08	26,20	26,32	26,45	26,57	26,69	26,82	26,94	27,06	27,18	27,31	27,43
1,160	26,47	26,59	26,72	26,84	26,94	27,08	27,21	27,33	27,46	27,58	27,70	27,83	27,95	28,08	28,20
1,165	27,23	27,35	27,48	27,60	27,72	27,85	27,98	28,11	28,24	28,37	28,49	28,62	28,75	28,88	29,01
1,170	27,99	28,11	28,23	28,36	28,47	28,61	28,74	28,88	29,01	29,15	29,28	29,43	29,55	29,69	29,82
1,175	28,75	28,87	29,00	29,12	29,23	29,34	29,47	29,61	29,75	29,89	30,12	30,16	30,30	30,43	30,57
1,180	29,50	29,63	29,77	29,90	30,03	30,16	30,29	30,41	30,54	30,67	30,80	30,93	31,05	31,18	31,31
1,185	30,26	30,40	30,54	30,68	30,82	30,95	31,08	31,21	31,34	31,47	31,60	31,73	31,86	31,99	32,12
1,190	31,02	31,16	31,31	31,45	31,60	31,73	31,86	32,00	32,13	32,26	32,39	32,52	32,66	32,79	32,92
1,195	31,76	31,90	32,05	32,19	32,34	32,47	32,61	32,74	32,88	33,01	33,16	33,28	33,41	33,55	33,68
1,200	32,49	32,63	32,78	32,92	33,07	33,20	33,33	33,46	33,59	33,73	33,86	33,99	34,12	34,25	34,38
1,205	33,22	33,36	33,51	33,65	33,80	33,94	34,07	34,21	34,34	34,48	34,63	34,75	34,88	35,02	35,16
1,210	33,95	34,09	34,24	34,38	34,53	34,67	34,81	34,95	35,09	35,23	35,36	35,50	35,64	35,78	35,92
1,215	34,68	34,83	34,97	35,12	35,27	35,41	35,56	35,70	35,84	35,99	36,13	36,27	36,41	36,56	36,70
1,220	35,41	35,56	35,71	35,86	36,01	36,16	36,31	36,46	36,61	36,76	36,91	37,06	37,21	37,36	37,51
1,225	36,16	36,31	36,46	36,61	36,76	36,91	37,07	37,21	37,36	37,52	37,67	37,82	37,97	38,12	38,27
1,230	36,91	37,06	37,21	37,36	37,51	37,66	37,81	37,97	38,12	38,27	38,42	38,57	38,73	38,88	39,03
1,235	37,67	37,82	37,97	38,12	38,27	38,43	38,58	38,74	38,90	39,06	39,21	39,37	39,53	39,68	39,84

2. Удельный вес от 1,460 до 1,522

Найден- ный удельный вес $\rho/\text{г/см}^3$	Температура, °C														24
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
1,460	77,49	77,93	78,37	78,78	79,27	79,64	80,17	80,68	81,21	81,68	82,25	82,88	83,45	84,06	84,65
1,461	77,74	78,17	78,60	79,05	79,46	79,97	80,51	81,07	81,54	82,05	82,56	83,20	83,81	84,40	85,00
1,462	77,97	78,41	78,83	79,23	79,72	80,29	80,83	81,40	81,97	82,43	82,95	83,57	84,15	84,74	85,34
1,463	78,21	78,63	79,07	79,54	80,04	80,61	81,16	81,72	82,25	82,75	83,26	83,89	84,47	85,09	85,65
1,464	78,45	78,96	79,34	79,81	80,39	80,95	81,53	82,08	82,60	83,13	83,64	84,27	84,84	85,39	86,02
1,465	78,70	79,15	79,60	80,17	80,72	81,29	81,80	82,23	82,95	83,48	84,02	84,65	85,22	85,77	86,38
1,466	78,92	79,40	79,89	80,50	81,05	81,61	82,22	82,75	83,26	83,83	84,36	84,96	85,52	86,09	86,72
1,467	79,17	79,64	80,22	80,80	81,37	81,93	82,53	83,07	83,53	84,15	84,71	85,30	85,86	86,45	87,15
1,468	79,41	79,96	80,55	81,12	81,73	82,25	82,83	83,39	83,95	84,47	85,09	85,65	86,23	86,87	87,49
1,469	79,64	80,25	80,83	81,41	81,93	82,56	83,17	83,70	84,27	84,84	85,39	85,95	86,59	87,21	87,84
1,470	79,99	80,57	81,15	81,75	82,31	82,86	83,45	84,02	84,59	85,15	85,71	86,30	86,93	87,57	88,19
1,471	80,31	80,90	81,52	82,05	82,62	83,20	83,81	84,36	84,90	85,47	86,04	86,69	87,35	87,94	88,64
1,472	80,57	81,15	81,80	82,37	82,94	83,51	84,11	84,68	85,22	85,79	86,40	87,05	87,70	88,33	89,00
1,473	80,87	81,47	82,09	82,66	83,26	83,82	84,43	84,99	85,52	86,01	86,72	87,43	88,04	88,71	89,35
1,474	81,15	81,80	82,40	83,01	83,57	84,15	84,74	85,30	85,86	86,48	87,09	87,77	88,41	89,11	89,76
1,475	81,47	82,08	82,69	83,29	83,88	84,45	85,07	85,62	86,16	86,82	87,48	88,11	88,79	89,42	90,25
1,476	81,75	82,37	82,97	83,57	84,21	84,78	85,37	85,91	86,55	87,22	87,87	88,47	89,14	89,89	90,73
1,477	82,05	82,68	83,26	83,89	84,47	85,09	85,71	86,35	86,89	87,56	88,11	88,85	89,50	90,38	91,20
1,478	82,31	82,95	83,53	84,15	84,77	85,39	86,00	86,65	87,21	87,86	88,47	89,21	89,93	90,81	91,65
1,479	82,58	83,21	83,84	84,47	85,09	85,71	86,37	86,99	87,56	88,20	88,86	89,76	90,39	91,19	92,09
1,480	82,89	83,51	84,13	84,72	85,35	86,01	86,67	87,31	87,93	88,57	89,19	89,96	90,83	91,69	92,53
1,481	83,21	83,85	84,48	85,06	85,71	86,49	87,07	87,79	88,28	88,94	89,60	90,47	91,29	92,19	93,00
1,482	83,51	84,18	84,88	85,39	86,02	86,72	87,35	87,97	88,63	89,28	90,01	90,95	91,75	92,57	93,47
1,483	83,83	84,60	85,09	85,71	86,39	87,08	87,69	88,35	89,02	89,69	90,47	91,37	92,19	93,00	93,81
1,484	84,13	84,77	85,40	86,01	86,72	87,43	88,04	88,74	89,35	90,16	90,93	91,78	92,61	93,41	94,23
1,485	84,48	85,05	85,68	86,34	87,05	87,76	88,37	89,06	89,74	90,57	91,33	92,19	93,10	93,82	94,61
1,486	84,76	85,39	85,99	86,70	87,40	88,11	88,79	89,41	90,20	91,01	91,80	92,68	93,41	94,23	94,97
1,487	85,05	85,71	86,34	87,04	87,74	88,47	89,14	89,83	90,65	91,47	92,25	93,03	93,87	94,63	95,37

1,488	85,30	86,01	86,72	87,43	88,11	88,85	89,51	90,30	91,11	91,93	92,72	93,50	94,29	95,01	95,77
1,489	85,71	86,39	87,08	87,77	88,47	89,21	89,93	90,74	91,57	92,37	93,15	93,96	94,69	95,46	96,18
1,490	86,07	86,72	87,41	88,11	88,85	89,57	90,39	91,19	92,01	92,80	93,59	94,37	95,09	95,82	96,53
1,491	86,37	87,07	87,77	88,47	89,21	90,01	90,83	91,65	92,45	93,23	94,05	94,78	95,51	96,22	96,95
1,492	86,76	87,45	88,12	88,90	89,56	90,29	91,38	92,19	92,99	93,80	94,45	95,22	95,95	96,69	97,40
1,493	87,10	87,80	88,47	89,21	90,01	90,93	91,75	92,79	93,38	94,21	94,87	95,64	96,35	97,00	97,81
1,494	87,46	88,14	88,85	89,57	90,49	91,38	92,24	93,03	93,84	94,60	95,27	96,04	96,77	97,49	98,14
1,495	87,77	88,55	89,21	90,01	90,96	91,84	92,73	93,51	94,29	94,98	95,87	96,46	97,17	97,89	98,38
1,496	88,11	88,89	89,57	90,49	91,41	92,28	93,15	93,85	94,67	95,36	96,06	96,84	97,67	98,16	98,50
1,497	88,48	89,24	90,03	90,93	91,84	92,73	93,58	94,36	95,10	95,75	96,46	97,24	97,97	98,35	98,68
1,498	88,85	89,56	90,48	91,35	92,28	93,15	94,05	94,69	95,42	96,14	96,84	97,65	98,19	98,62	98,85
1,499	89,21	90,01	90,93	91,84	92,73	93,60	94,43	95,10	95,81	96,53	97,28	98,02	98,37	98,70	99,03
1,500	89,56	90,49	91,38	92,26	93,15	94,04	94,79	95,50	96,22	96,98	97,65	98,20	98,64	98,87	99,21
1,501	90,02	90,93	91,84	92,73	93,60	94,47	95,18	95,91	96,61	97,33	98,04	98,38	98,71	99,04	99,37
1,502	90,49	91,41	92,28	93,15	94,09	94,87	95,53	96,29	97,00	97,73	98,19	98,55	98,87	99,21	99,54
1,503	90,93	91,86	92,73	93,60	94,49	95,27	95,98	96,69	97,38	98,05	98,37	98,71	99,04	99,37	99,70
1,504	91,41	92,28	93,15	94,05	94,87	95,67	96,38	97,09	97,63	98,23	98,55	98,87	99,20	99,54	99,87
1,505	91,84	92,73	93,61	94,46	95,27	96,06	96,77	97,41	98,09	98,39	98,68	99,04	99,37	99,71	100,04
1,506	92,28	93,16	94,05	94,87	95,67	96,46	97,18	97,71	98,15	98,54	98,82	99,20	99,54	99,87	100,20
1,507	92,73	93,61	94,46	95,27	96,06	96,84	97,55	98,12	98,40	98,70	98,97	99,36	99,71	100,04	—
1,508	93,15	94,05	94,87	95,67	96,46	97,24	97,89	98,27	98,57	98,85	99,13	99,54	99,86	100,20	—
1,509	93,61	94,46	95,27	96,06	96,84	97,63	98,16	98,44	98,74	99,03	99,30	99,71	100,04	—	—
1,510	94,05	94,87	95,67	96,46	97,24	98,05	98,33	98,61	98,88	99,17	99,45	99,87	100,20	—	—
1,511	94,55	95,34	96,09	96,85	97,85	98,23	98,52	98,80	99,09	99,40	99,71	100,04	—	—	—
1,512	94,95	95,73	96,53	97,24	98,05	98,40	98,70	98,97	99,27	99,55	99,94	100,20	—	—	—
1,513	95,37	96,14	96,92	97,65	98,23	98,57	98,87	99,16	99,45	99,77	100,06	—	—	—	—
1,514	95,74	96,53	97,26	98,05	98,38	98,71	99,03	99,33	99,61	99,93	—	—	—	—	—
1,515	96,14	96,93	97,68	98,21	98,54	98,87	99,20	99,49	99,77	100,10	—	—	—	—	—
1,516	96,56	97,34	98,07	98,39	98,72	99,04	99,36	99,66	99,97	—	—	—	—	—	—
1,517	96,95	97,75	98,22	98,55	98,88	99,20	99,52	99,83	100,12	—	—	—	—	—	—
1,518	97,41	98,09	98,41	98,73	99,05	99,37	99,66	100,00	—	—	—	—	—	—	—
1,519	97,84	98,28	98,58	98,80	99,20	99,54	99,86	100,16	—	—	—	—	—	—	—
1,520	98,15	98,43	98,76	99,07	99,40	99,71	100,01	—	—	—	—	—	—	—	—
1,521	98,31	98,61	98,91	99,23	99,54	99,87	100,19	—	—	—	—	—	—	—	—
1,522	98,46	98,77	99,09	99,39	99,71	100,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл.

Найденный удельный вес $\rho/\text{см}^3$	Температура, °C															
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1,460	85,24	85,23	86,45	87,15	87,79	88,48	89,15	89,84	90,66	91,47	92,28	93,06	93,85	94,62	95,30	96,06
1,461	85,58	86,20	86,82	87,49	88,19	88,85	89,50	90,29	91,11	91,92	92,73	93,50	94,30	95,01	95,73	96,40
1,462	85,89	86,55	87,21	87,84	88,55	89,21	89,93	90,74	91,57	92,36	93,15	93,95	94,69	95,48	96,14	96,80
1,463	86,24	86,93	87,51	88,20	88,93	89,56	90,37	91,17	92,02	92,83	93,60	94,37	95,10	95,81	96,54	97,20
1,464	86,66	87,29	87,97	88,65	89,32	90,01	90,90	91,70	92,50	93,26	94,09	94,83	95,37	96,21	96,95	97,65
1,465	87,01	87,69	88,32	88,99	89,76	90,47	91,38	92,18	92,95	93,78	94,55	95,27	95,99	96,67	97,41	98,05
1,466	87,43	88,04	88,71	89,42	90,23	90,73	91,83	92,58	93,35	94,22	94,87	95,67	96,37	97,09	97,81	98,21
1,467	87,76	88,41	89,12	89,80	90,65	91,38	92,25	93,06	93,83	94,62	95,35	96,06	96,77	97,48	98,09	98,38
1,468	88,11	88,82	89,47	90,24	91,11	91,84	92,58	93,60	94,26	95,01	95,69	96,40	97,12	97,89	98,26	98,55
1,469	88,47	89,19	89,89	90,55	91,57	92,28	93,11	93,91	94,62	95,37	96,06	96,81	97,53	98,12	98,42	98,61
1,470	88,85	89,50	90,28	91,11	91,93	92,73	93,50	94,32	95,02	95,75	96,46	97,16	97,89	98,28	98,58	98,88
1,471	89,28	90,01	90,83	91,65	92,46	93,24	94,05	94,78	95,50	96,21	96,93	97,85	98,18	98,45	98,77	99,05
1,472	89,66	90,49	91,35	92,14	92,96	93,69	94,55	95,23	95,90	96,67	97,33	98,05	98,34	98,62	98,94	99,21
1,473	90,09	90,93	91,84	92,63	93,41	94,22	94,95	95,66	96,37	97,09	97,73	98,21	98,51	98,80	99,11	99,37
1,474	90,65	91,47	92,28	93,12	94,05	94,69	95,35	96,10	96,76	97,38	98,12	98,40	98,69	98,97	99,27	99,56
1,475	91,11	91,93	92,77	93,61	94,37	95,10	95,81	96,53	97,20	97,93	98,28	98,58	98,84	99,14	99,43	99,74
1,476	91,56	92,39	93,23	94,05	94,83	95,66	96,25	96,93	97,65	98,20	98,44	98,74	99,02	99,30	99,60	99,80
1,477	92,01	92,84	93,69	94,48	95,27	95,99	96,69	97,03	98,05	98,35	98,63	98,90	99,20	99,47	99,77	100,04
1,478	92,46	93,26	94,13	94,93	95,67	96,37	97,09	97,74	98,21	98,51	98,77	99,07	99,30	99,64	99,93	—
1,479	92,96	93,78	94,56	95,35	96,06	96,84	97,54	98,11	98,39	98,67	98,96	99,24	99,53	99,80	100,00	—
1,480	93,36	94,04	94,95	95,73	96,48	97,24	97,93	98,28	98,49	98,89	99,19	99,49	99,67	99,97	—	—
1,481	93,81	94,68	95,28	96,15	96,88	97,65	98,21	98,44	98,73	99,00	99,29	99,57	99,85	100,11	—	—
1,482	94,21	94,90	95,69	96,45	97,19	97,97	98,33	98,61	98,88	99,15	99,43	99,72	100,00	—	—	—
1,483	94,61	95,34	96,11	96,85	97,57	98,17	98,50	98,76	99,04	99,32	99,60	99,88	—	—	—	—

109

3. Удельный вес и концентрация азотной кислоты при 20°

При температуре выше или ниже 20° к удельному весу надо сделать следующие поправки на 1°:

для удельного веса от 1,240 до 1,250 . . .	0,0010
» » » » 1,250 » 1,320 . . .	0,0011
» » » » 1,320 » 1,342 . . .	0,0012
» » » » 1,342 » 1,370 . . .	0,0013
» » » » 1,370 » 1,406 . . .	0,0014

Удельный вес г/см ³	Содержание HNO ₃ г/100 г	Удельный вес г/см ³	Содержание HNO ₃ г/100 г	Удельный вес г/см ³	Содержание HNO ₃ г/100 г
1,240	39,1	1,296	47,7	1,352	57,2
1,242	39,4	1,298	48,0	1,354	57,6
1,244	39,7	1,300	48,4	1,356	58,0
1,246	40,0	1,302	48,7	1,358	58,4
1,248	40,3	1,304	49,0	1,360	58,8
1,250	40,6	1,306	49,3	1,362	59,1
1,252	40,9	1,308	49,6	1,364	59,4
1,254	41,2	1,310	50,0	1,366	59,8
1,256	41,5	1,312	50,4	1,368	60,2
1,258	41,8	1,314	50,7	1,370	60,6
1,260	42,1	1,316	51,0	1,372	61,0
1,262	42,4	1,318	51,3	1,374	61,4
1,264	42,7	1,320	51,6	1,376	61,8
1,266	43,0	1,322	52,0	1,378	62,2
1,268	43,4	1,324	52,3	1,380	62,6
1,270	43,7	1,326	52,6	1,382	63,0
1,272	44,0	1,328	53,0	1,384	63,4
1,274	44,3	1,330	53,4	1,386	63,8
1,276	44,6	1,332	53,7	1,388	64,3
1,278	44,9	1,334	54,0	1,390	64,8
1,280	45,2	1,336	54,4	1,392	65,2
1,282	45,5	1,338	54,8	1,394	65,6
1,284	45,8	1,340	55,1	1,396	66,0
1,286	46,2	1,342	55,4	1,398	66,4
1,288	46,5	1,344	55,8	1,400	66,8
1,290	46,8	1,346	56,2	1,402	67,2
1,292	47,1	1,348	56,6	1,404	67,6
1,294	47,4	1,350	56,9	1,406	68,0

При пользовании табл. 3 найденное значение удельного веса раствора при водят к температуре 20°.

Для этого указанную в таблице поправку на 1° для данного удельного веса умножают на разность между температурой измерения и 20° и полученную величину прибавляют к измеренному значению удельного веса (или вычитают, если температура измерения ниже 20°). Затем по табл. 3 находят содержание HNO₃, соответствующее удельному весу, приведенному к 20°.

II. ТАБЛИЦА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ

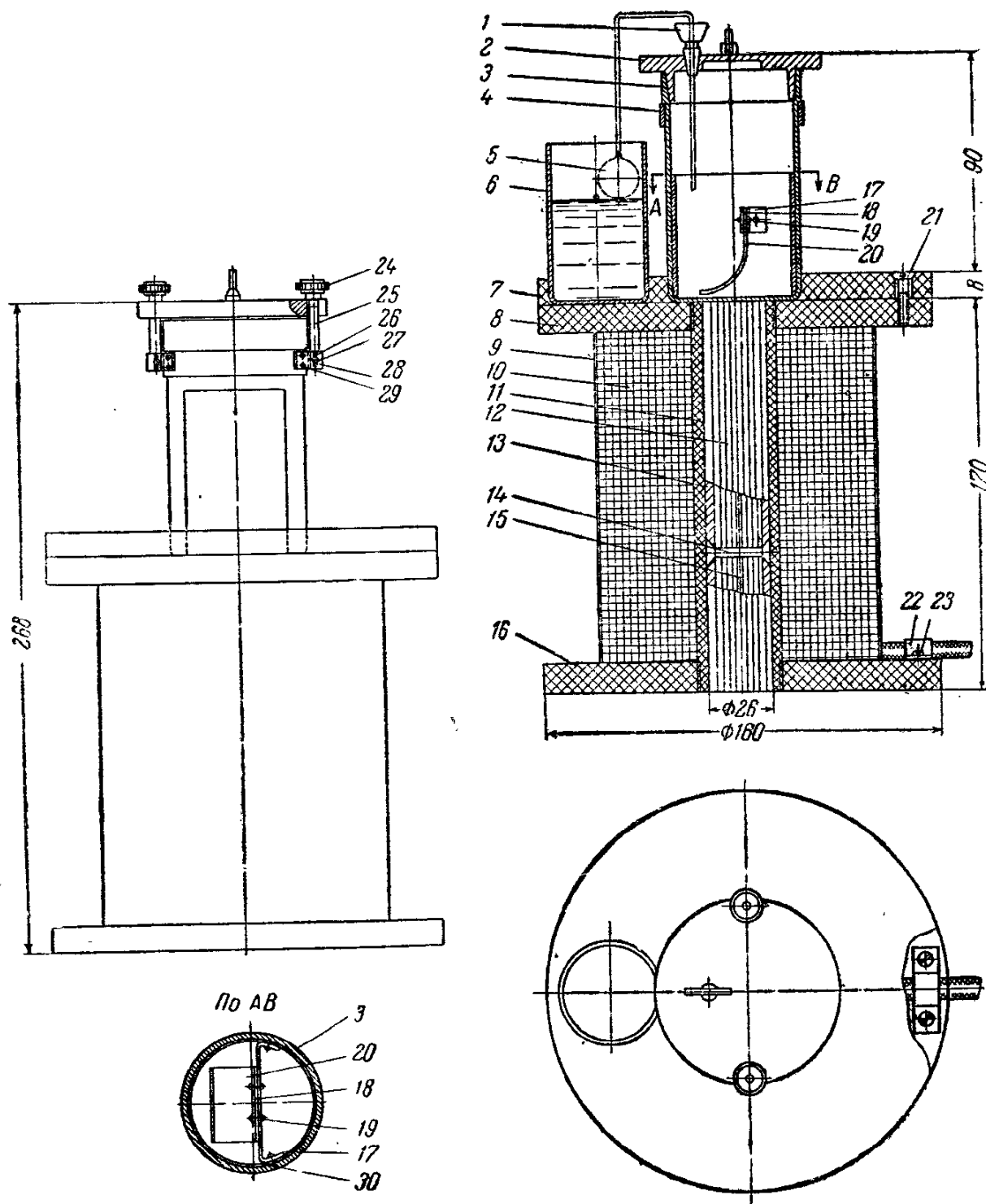
Концентрация растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ % вес.	Температура, °C						
	18	19	20	21	22	23	24
	Удельный вес растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, г/см ³						
25	1,211	1,210	1,209	1,209	1,208	1,208	1,207
26	1,221	1,220	1,219	1,219	1,218	1,217	1,217
27	1,231	1,230	1,229	1,229	1,228	1,227	1,227
28	1,240	1,240	1,239	1,238	1,238	1,237	1,237
29	1,250	1,249	1,249	1,248	1,248	1,247	1,246
30	1,260	1,259	1,259	1,258	1,258	1,257	1,256
31	1,270	1,270	1,269	1,268	1,268	1,267	1,266
32	1,280	1,280	1,279	1,279	1,278	1,277	1,277
33	1,291	1,290	1,289	1,289	1,288	1,288	1,287
34	1,301	1,300	1,299	1,299	1,298	1,298	1,297
35	1,311	1,310	1,310	1,309	1,309	1,308	1,307
36	1,322	1,321	1,320	1,320	1,319	1,318	1,318
37	1,333	1,332	1,331	1,331	1,330	1,329	1,328
38	1,343	1,343	1,342	1,342	1,341	1,340	1,339
39	1,354	1,353	1,353	1,352	1,351	1,351	1,350
40	1,365	1,364	1,363	1,363	1,362	1,361	1,361
41	1,376	1,376	1,375	1,374	1,374	1,373	1,372
42	1,388	1,387	1,386	1,386	1,385	1,384	1,384
43	1,399	1,399	1,398	1,397	1,396	1,396	1,395
44	1,411	1,410	1,409	1,408	1,408	1,407	1,406
45	1,422	1,421	1,421	1,420	1,419	1,418	1,418
50	1,493	1,492	1,491	1,490	1,489	1,489	1,488
55	1,563	1,562	1,562	1,561	1,560	1,559	1,558
60	1,634	1,633	1,632	1,631	1,631	1,630	1,628
68	1,747	1,746	1,745	1,745	1,744	1,743	1,742

Концентрация растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ % вес.	Температура, °C					
	25	26	27	28	29	30
	Удельный вес растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, г/см ³					
25	1,206	1,206	1,205	1,204	1,204	1,203
26	1,216	1,216	1,215	1,214	1,214	1,213
27	1,226	1,226	1,225	1,224	1,224	1,223
28	1,236	1,236	1,235	1,234	1,234	1,233
29	1,246	1,245	1,245	1,244	1,243	1,243
30	1,256	1,255	1,255	1,254	1,253	1,253
31	1,265	1,265	1,264	1,264	1,263	1,262
32	1,276	1,276	1,275	1,274	1,274	1,273
33	1,286	1,286	1,285	1,285	1,284	1,283
34	1,297	1,296	1,295	1,295	1,294	1,294
35	1,307	1,306	1,306	1,305	1,304	1,304
36	1,317	1,317	1,316	1,315	1,314	1,313
37	1,328	1,327	1,326	1,326	1,325	1,325
38	1,338	1,338	1,337	1,336	1,336	1,335
39	1,349	1,349	1,348	1,347	1,346	1,346
40	1,360	1,359	1,359	1,358	1,357	1,357
41	1,371	1,371	1,370	1,369	1,369	1,368
42	1,383	1,382	1,381	1,381	1,380	1,379
43	1,394	1,394	1,393	1,392	1,391	1,391
44	1,405	1,405	1,404	1,404	1,403	1,402
45	1,417	1,416	1,416	1,415	1,414	1,414
50	1,487	1,486	1,485	1,485	1,484	1,483
55	1,558	1,557	1,556	1,555	1,554	1,554
60	1,628	1,627	1,627	1,626	1,625	1,624
68	1,741	1,741	1,740	1,739	1,738	1,737

III. ЧЕРТЕЖИ АППАРАТУРЫ

1. Вибрационная мешалка

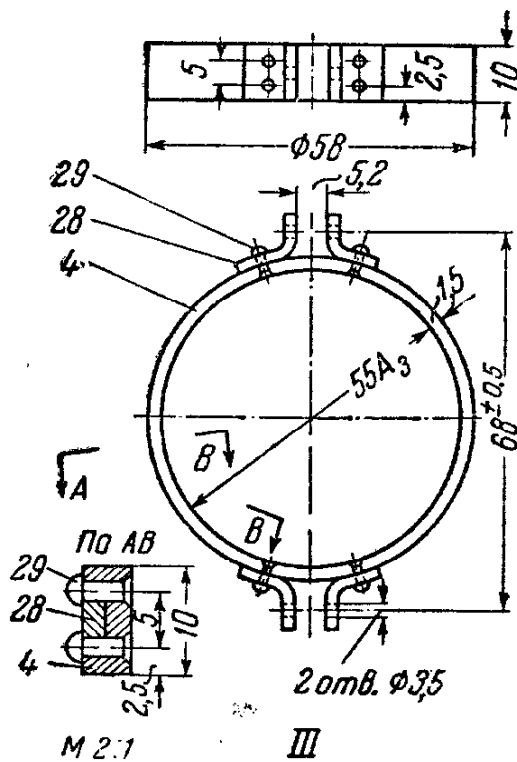
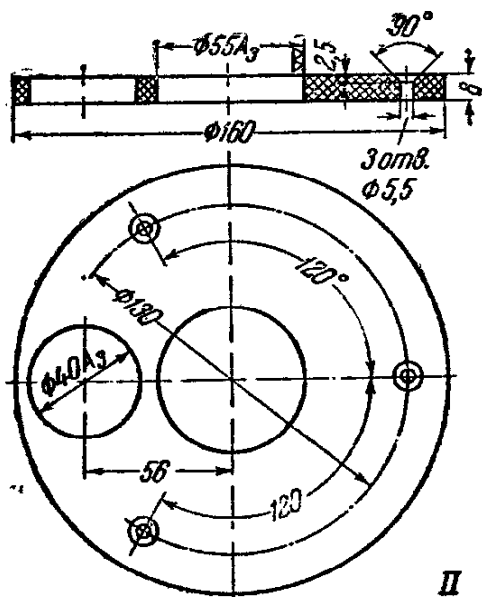
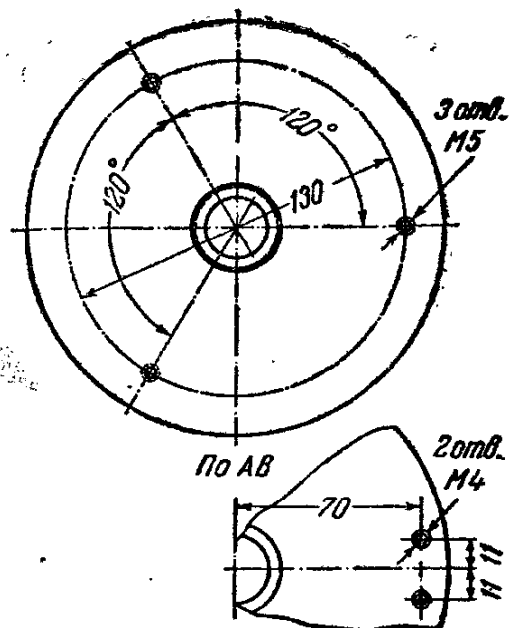
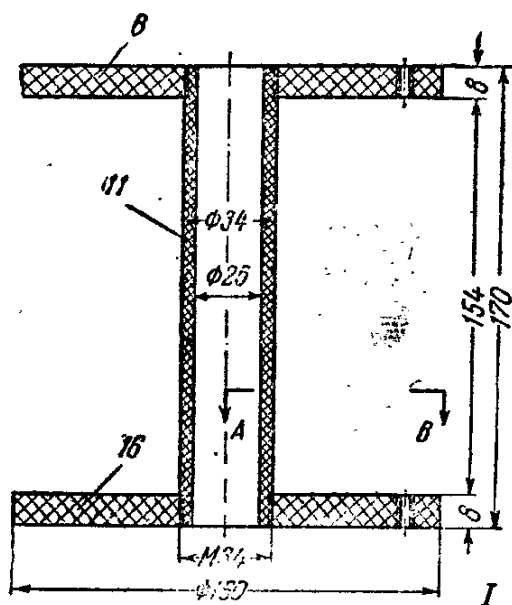
Чертеж 1



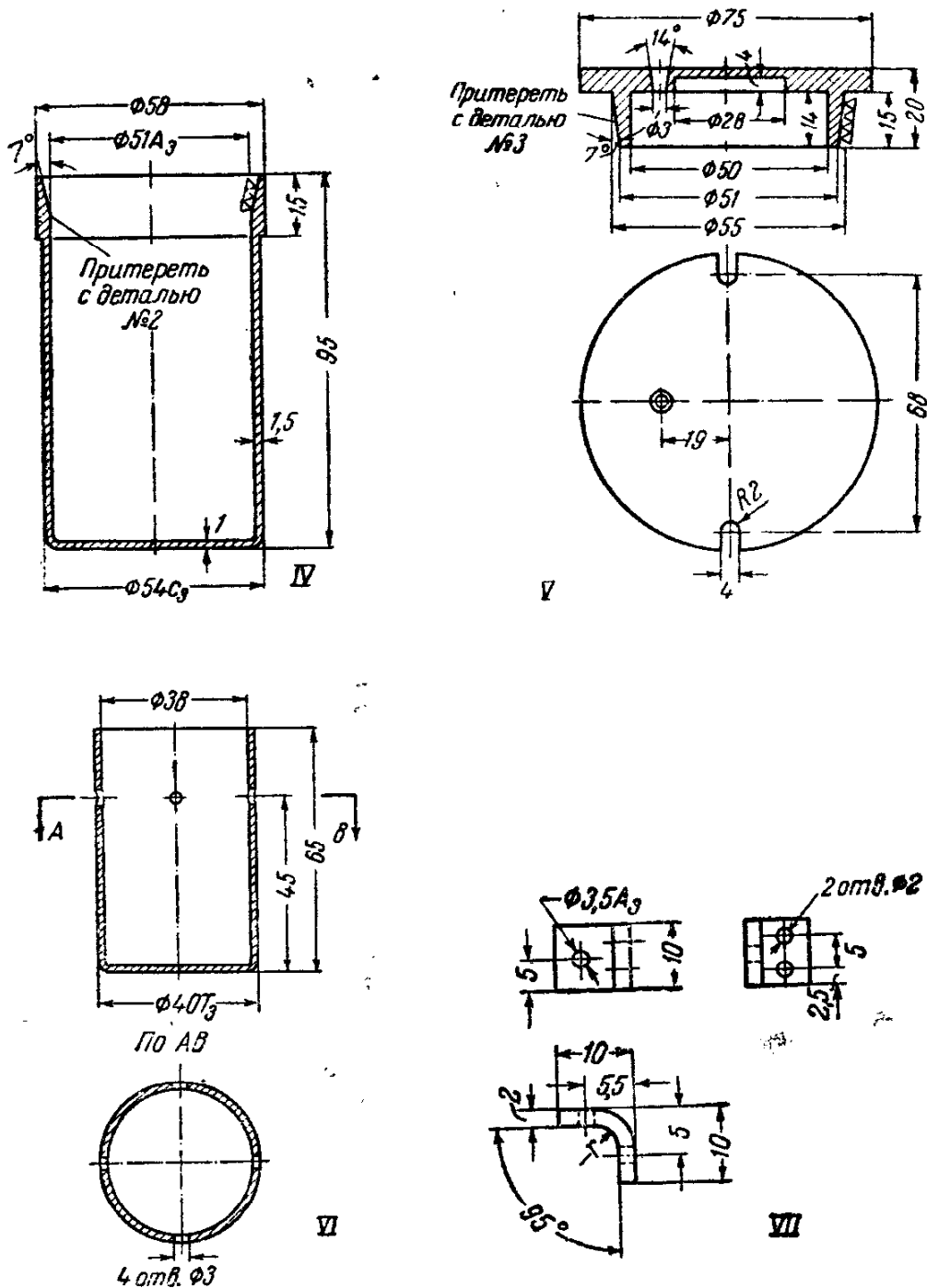
Сборочный чертеж мешалки:

1—пробка; 2—крышка; 3—стакан; 4—хомут; 5—стеклянная ампула; 6—стакан для охлаждения ампулы; 7—диск; 8, 16—щеки катушки соленоида; 9—изоляция (бумага); 10—обмотка (2000 витков провода ПБД $\varnothing 1,2$ мм); 11—трубка катушки соленоида; 12—сердечник соленоида; 13, 15—полосы из трансформаторной стали; 14, 19, 29—заклепки; 17, 22—скобы; 18—подкладка; 20—пружина вибратора; 21—винт с потайной головкой М5, $l=22$; 23—винт с полукруглой головкой М4, $l=10$; 24—гайка специальная М4; 25—винт специальный М4; 26—штифт конический М1, $l=6$; 27—ось; 28—ушко; 30—цилиндр.

Чертеж 2



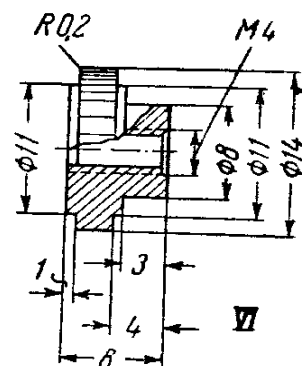
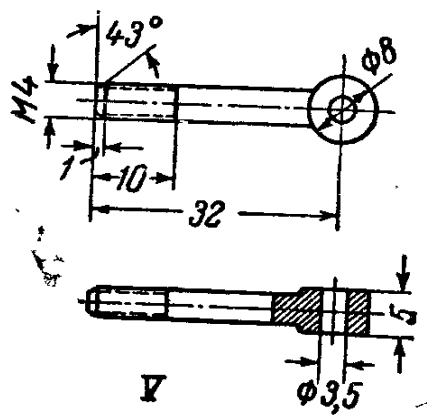
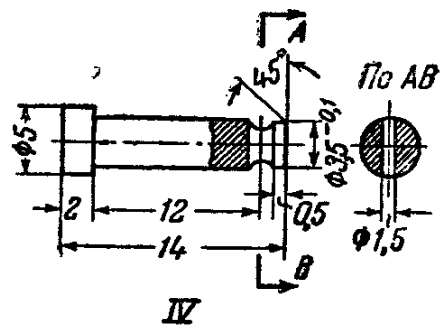
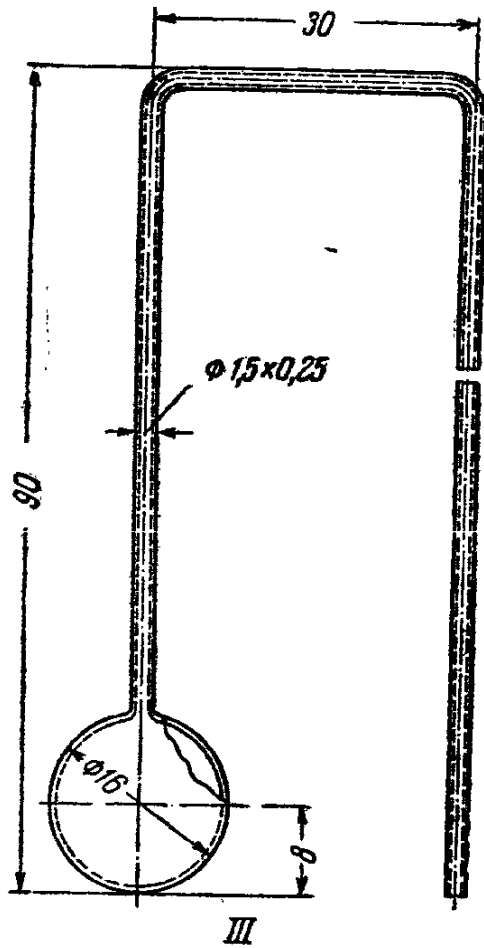
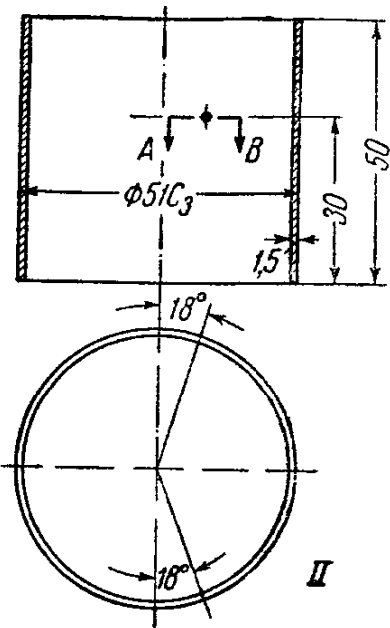
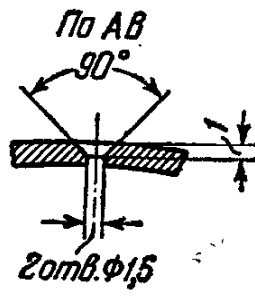
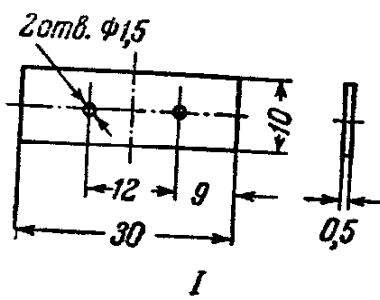
Чертеж 2



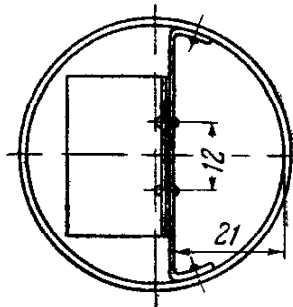
Детали мешалки:

I—катушка соленоида; детали 8 и 16—щеки (2 шт.; текстолит), деталь 11—трубка (текстолит); II—диск, деталь 7 (текстолит); III—хомут; деталь 4—хомут (сталь Я1), деталь 28—ушко (4 шт.; сталь Я1), деталь 29—заклепка ($\varnothing 2$, $l=8$; 12 шт.; сталь Я1); IV—стакан, деталь 3 (сталь Я1); V—крышка, деталь 2 (сталь ЭЖ-17); VI—стакан для охлаждения ампулы, деталь 6 (сталь Я1); VII—ушко, деталь 28 (4 шт.; сталь Я1).

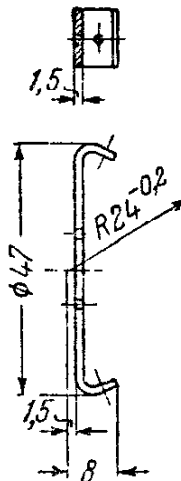
Чертеж 3



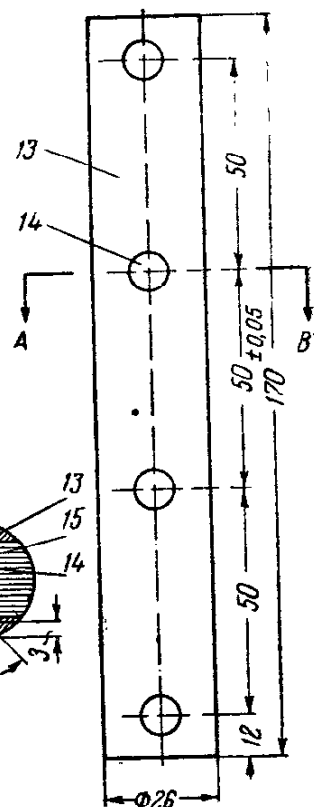
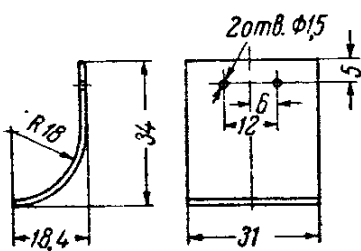
Technical drawing of a mechanical part. The part is a long cylinder with a diameter of $\phi 1,5$ and a length of 20 cm. It has a central hole with a diameter of $\phi 1,5$ and a length of 6 cm. The part is divided into three sections: a left section with a length of 12 cm, a middle section with a length of 6 cm, and a right section with a length of 12 cm. The right section has a diameter of $\phi 1,5$ and a length of 12 cm. The middle section has a diameter of $\phi 1,5$ and a length of 6 cm. The left section has a diameter of $\phi 1,5$ and a length of 12 cm.



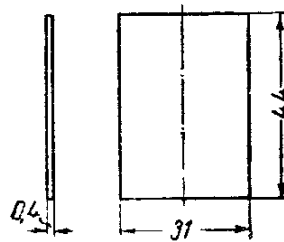
VII



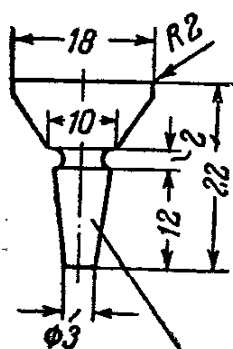
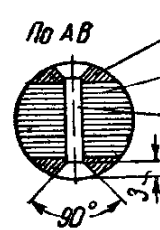
VIII

 Σ 

Заготовка вибратора

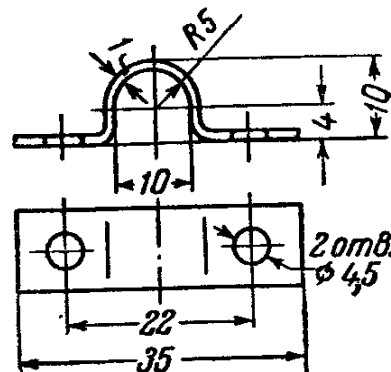
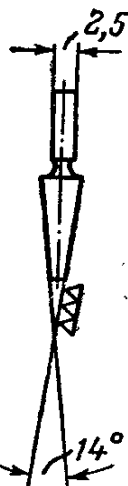


IX



Притереть
с деталью
позиции №2

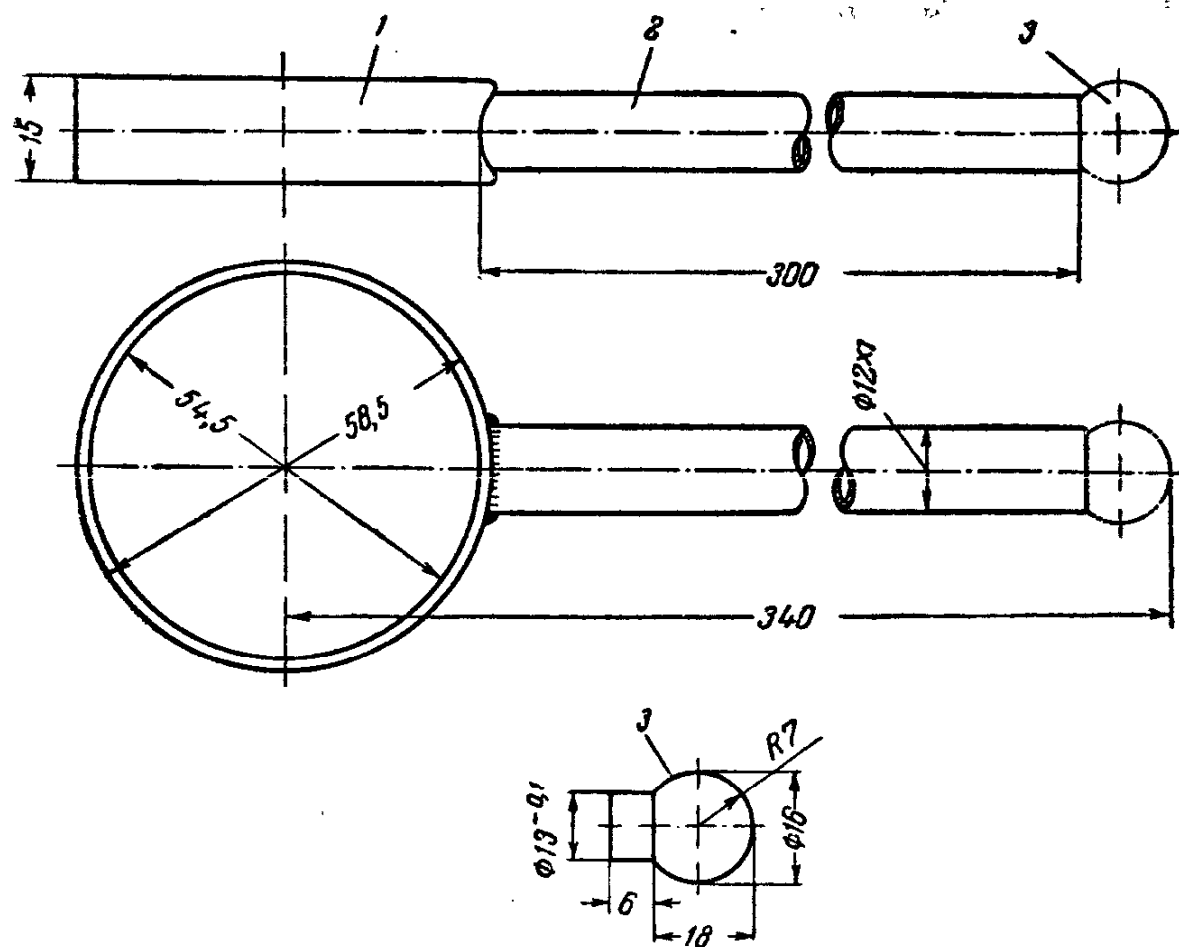
XI



XII

I—подкладка, деталь 18 (4 шт.; сталь Я1); II—цилиндр, деталь 30 (сталь Я1); III—ампула, деталь 5 (стекло); IV—ось, деталь 27 (2 шт.; сталь Я1); V—винт специальный, деталь 25 (2 шт.; сталь Я1); VI—гайка специальная, деталь 24 (2 шт.; сталь Я1); VII—вибратор, деталь 17—скоба (сталь Я1Т), деталь 18—подкладка (4 шт.; сталь Я1); деталь 19—защелка $\varnothing 1,5$, $l=6$ (4 шт.; сталь Я1), деталь 20—пружина вибратора (сталь ЭЖ-17), деталь 30—цилиндр (сталь Я1); VIII—скоба, деталь 17 (сталь Я1Т); IX—пружина вибратора, деталь 20 (сталь ЭЖ-17); X—сердечник соленоида; деталь 13—полоса 26×4 ($l=180$; 2 шт.; сталь трансформаторная), деталь 14—защелка $\varnothing 4$; $l=26$ (4 шт.; сталь 3), деталь 15—полоса $26 \times 0,35$, $l=180$ (65 шт.; сталь трансформаторная); XI—пробка, деталь 1 (сталь Я1Т); XII—скоба, деталь 22 (алюминий).

Чертеж 4

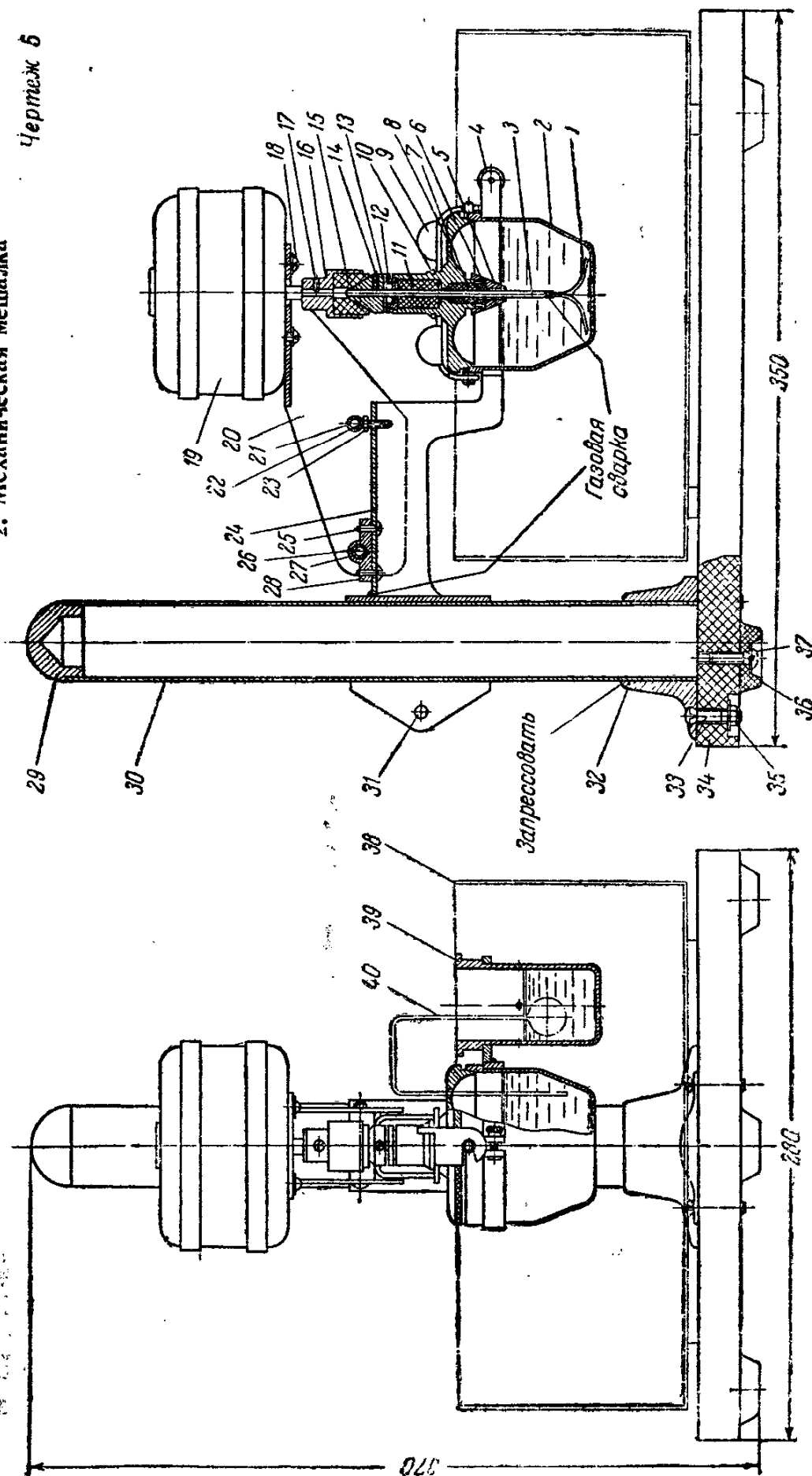


Держатель для мешалки:

1—хомут (алюминий); 2—рукоятка из трубы $\varnothing 12 \times 1$ (ГОСТ В-1947—52; дюралюминий);
3—пробка (алюминий).

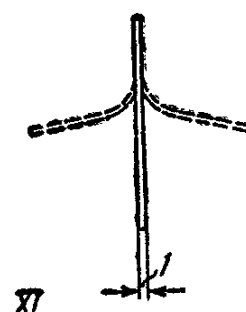
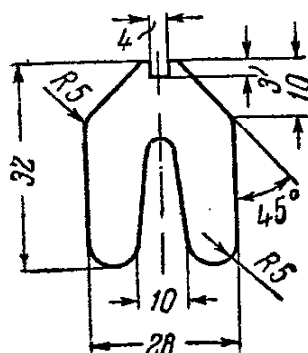
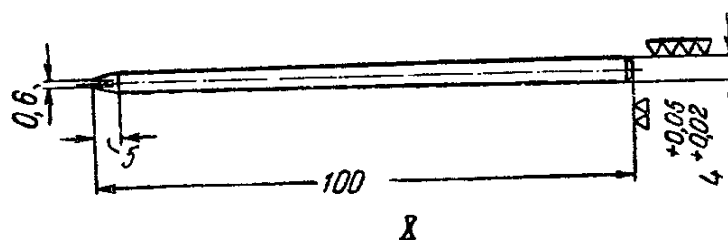
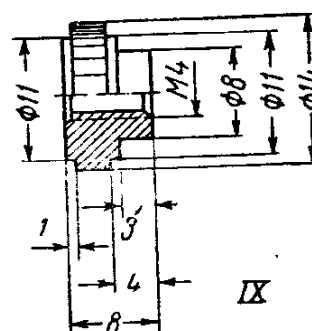
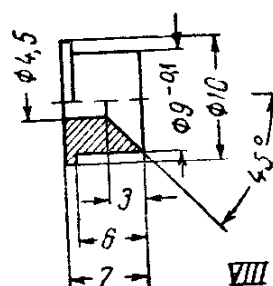
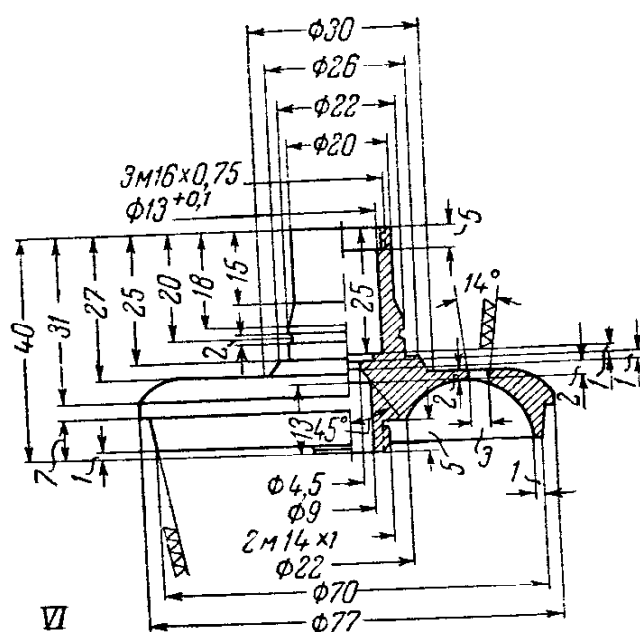
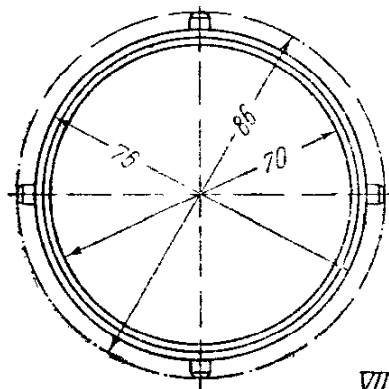
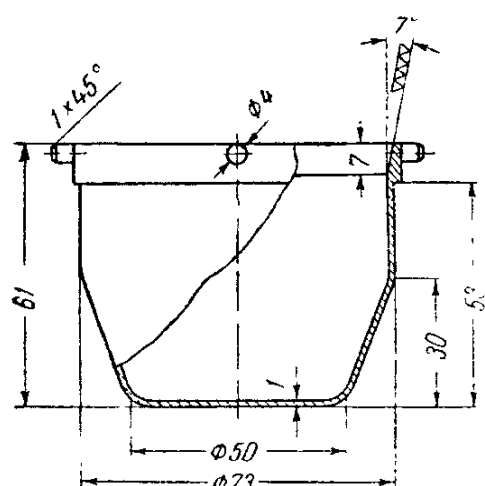
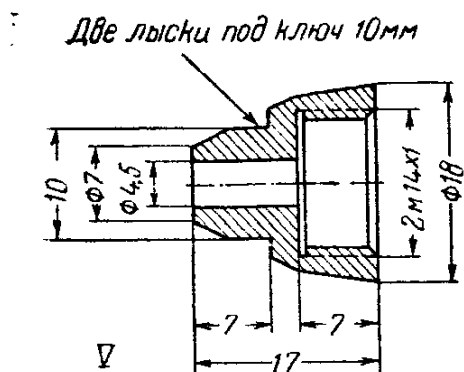
2. Механическая мешалка

Чертеж 5



Сборочный чертеж мешалки:

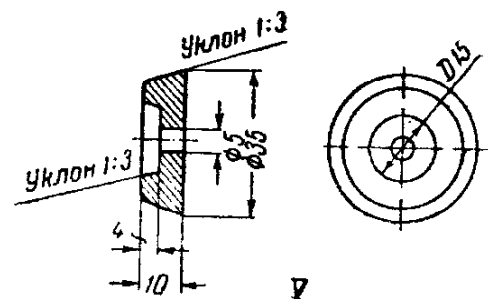
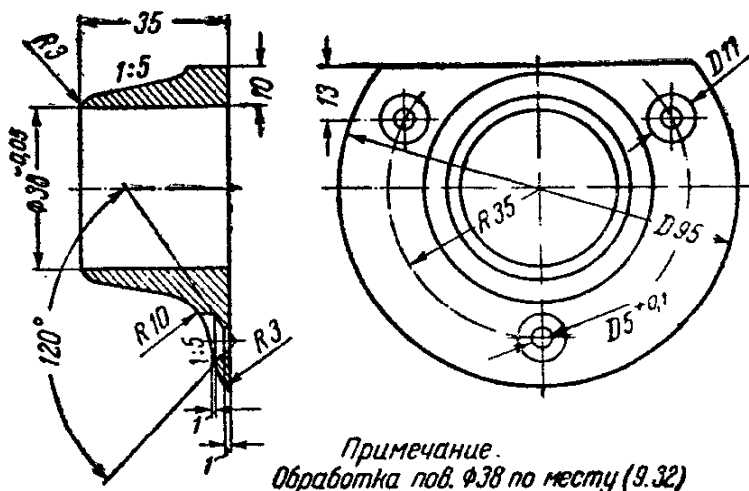
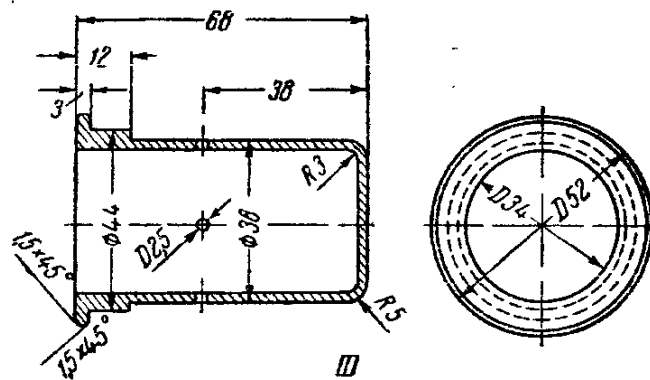
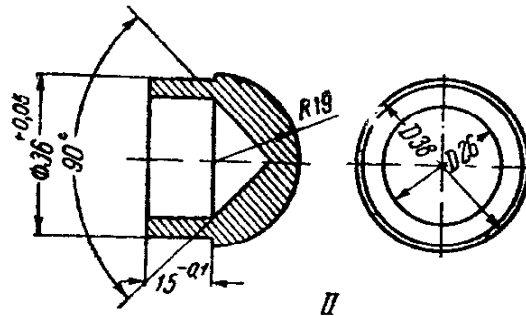
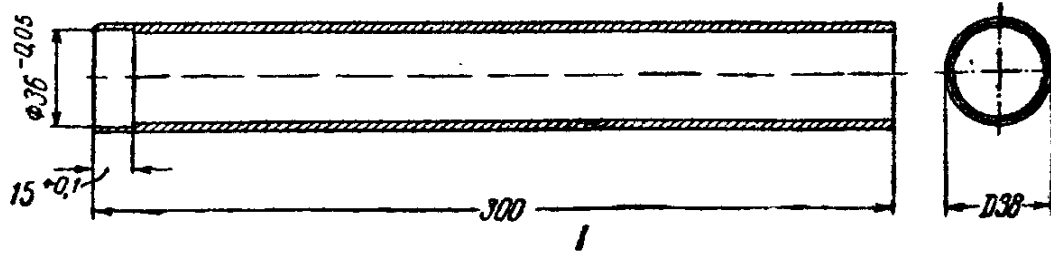
1—крыльчатка; 2—стакан мешалки; 3—вал крыльчатки; 4—крышка сальника; 5—крышка сальника; 6—грудбукса; 7, 11—графитовые подшипники; 8—крышка стакана мешалки; 9—скоба заборная; 10—кольцо стопорное (сталь 5); 12—крышка; 13—конус соединительный; 14, 17—винты крепления; 15—штулка; 16—стакан; 18—винт крепления мотора (3 шт.); 19—мотор электрический МП; 20—кронштейн МП; 21, 27—штулки распорные; 22, 26—болты стяжные; 23—винт регулировочный; 24—кронштейн; 25—винт крепления подшипника; 28—подшипник; 29—заглушка; 30—стойка; 31—болт крепления кронштейна; 32—фланец; 33—болт крепления стойки; 34—плата прибора; 35—гайка М6 (3 шт.); 36—подставка; 37—винт крепления подставки; 38—термостат (сталь 51); 39—стакан для охлаждения ампулы; 40—стеклянная ампула.



Детали мешалки:

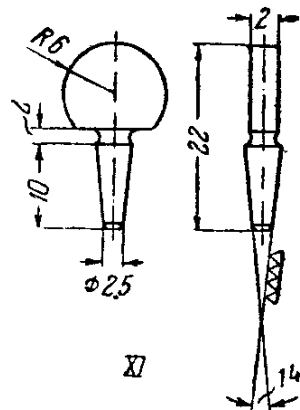
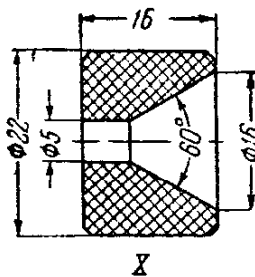
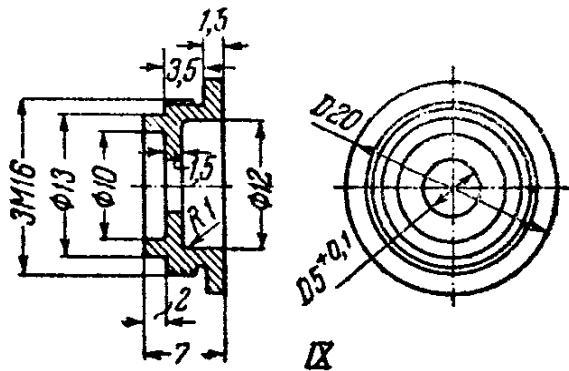
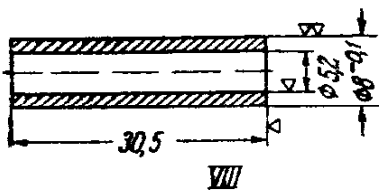
I—плита прибора, деталь 34 (винилит); II—кронштейн мотора, деталь 20 (сталь Я1Т); III—скоба запорная, деталь 9 (сталь Я1Т); IV—подшипник, деталь 28 (сталь Я1Т); V—крышка сальника, деталь 5 (сталь Я1Т); VI—крышка стакана мешалки, деталь 8 (сталь Я1Т); VII—стаканы мешалки, деталь 2 (сталь Я1Т); VIII—грундбукса, деталь 6 (сталь Я1Т); IX—гайка специальная стяжного болта, деталь 4 (сталь Я1Т); X—вал крыльчатки, деталь 3 (сталь Я1Т); XI—крыльчатка, деталь 1 (сталь Я1Т).

Чертеж 7



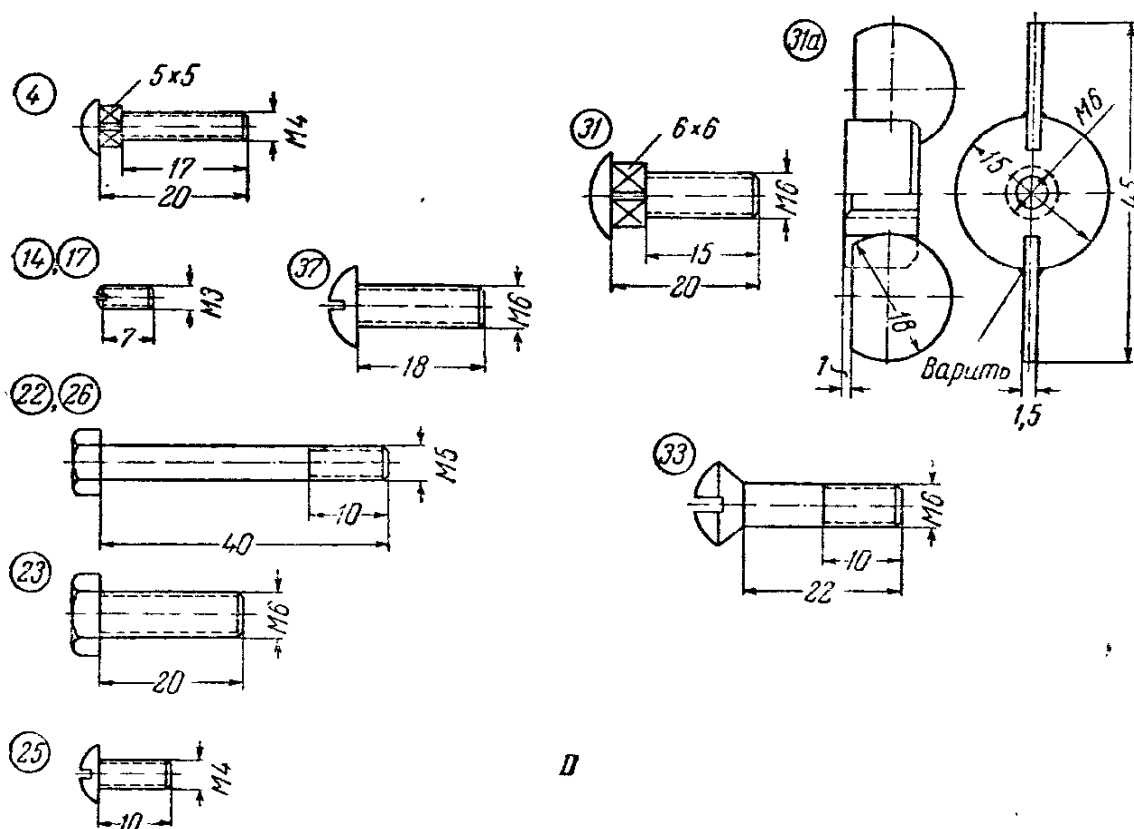
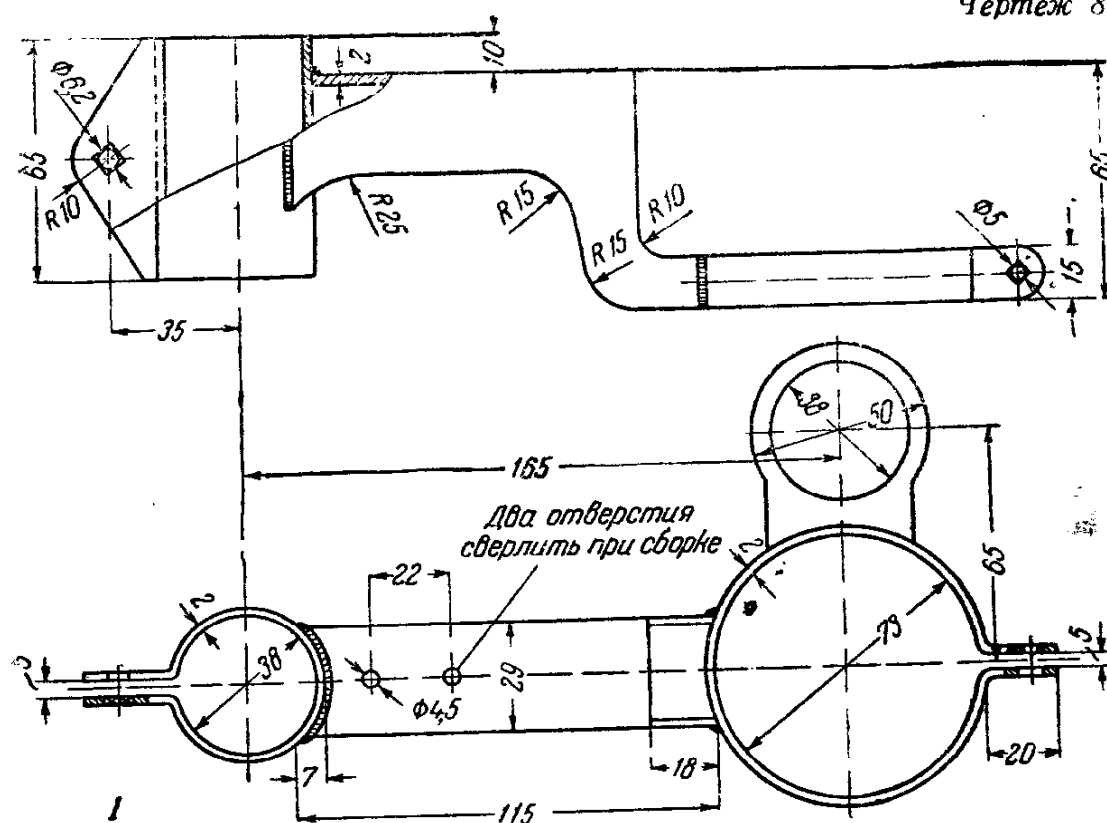
Примечание.
Обработка пов. $\phi 38$ по месту (9.32)

IV



Детали мешалки:

123



Детали мешалки:

1—кронштейн, деталь 24 (сталь Я1Т); 11—различные детали: 4—болт крепления стакана мешалки (сталь Я1Т); 4, 17—винты крепящие (МЗ, $l=7$; 2 шт.; сталь 5); 22, 26—болты стяжные (2 шт.; сталь 5); 23—винт регулировочный (М6, $l=20$; сталь 5); 25—винт крепления подшипника (М4, $l=10$; 2 шт.; сталь 5); 31—болт крепления кронштейна (сталь 5); 31а—гайка специальная (сталь 5); 33—болт крепления стойки (3 шт.; сталь 5); 37—винт крепления подставки (3 шт.; сталь 5).

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
11	8 снизу	взятого на титрование	вступившего в реакцию
11	5 снизу	израсходованного для	взятого для анализа
74	7 снизу	титрования	
74	1 снизу	$d \cdot K_2$	$e \cdot K_2$
76	5 снизу	$100 (x+y)$	$100 - (x+y)$
11	19 снизу	изменении	измерении
14	12 снизу	объем пробы газа	емкость колбы
19	11 сверху	(емкость колбы)	
26	4 снизу		

Зак 1592

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and the quality of the scan.

Vertical handwritten text on the left margin, possibly a date or page number.

Small handwritten text at the bottom right of the page.